

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM  
SIR W. H. BRAGG-LONDON  
W. L. BRAGG-MANCHESTER  
G. FRIEDEL†-STRASSBURG  
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN  
K. HONDA-SENDAI  
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD  
ST. KREUTZ-KRAKAU  
SIR H. A. MIERS-LONDON  
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)  
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD  
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK  
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans v. Laue

BAND 93

1936

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

# Inhaltsverzeichnis des 93. Bandes.

## Heft 1/2. (Ausgegeben im Januar 1936.)

	Seite
<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Gitterkonstanten für das Jahr 1936 . . . . .	1
<i>E. Herlinger</i> (Rehovoth, Palestine), Die Stabilisation kleiner Kristalle durch Hydratation der Kristalloberfläche . . . . .	37
<i>Nripendralal Ganguli</i> (Calcutta), Magnetic Anisotropy and Crystal Structure of Hexaethylbenzene, $C_6(C_2H_5)_6$ . (With 1 figure) . . . . .	42
<i>John Iball</i> (London), The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds II: 7-Methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenanthrene and 7-Methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene. (With 4 figures) . . . . .	47
<i>Ljudevit Barić</i> (Zagreb), Diathen (Cyanit) von Prilepec im Selečka-Gebirge. (Mit 16 Textfiguren) . . . . .	57
<i>Erwin Sauter</i> (Freiburg i. Br.), Über die Herstellung von vollständigen Faserdiagrammen. (Mit 13 Textfiguren) . . . . .	93
<i>G. H. Young</i> with <i>W. J. Keith</i> and <i>A. P. Honess</i> (Pennsylvania), Crystal Studies on certain <i>p</i> -Toluene-Sulfonamides. III. Nitrogen-Substituted Sulfon- <i>p</i> -Toluidides. (With 6 figures) . . . . .	107
<i>Mario Milone</i> (Torino, Italia), An X-ray Study of the Structure of some Dibenzyl Derivatives . . . . .	113
<i>Max Berek</i> (Wetzlar), Die Bestimmung der optischen Anisotropiekonstanten absorbierender Kristalldurchschnitte aus Polarisationsbeobachtungen im senkrecht reflektierten Licht. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	116
<i>David Harker</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Cupric Chloride Dihydrate $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Square Quadricovalent Cupric Copper. (With 5 figures) . . . . .	136
<i>Hugo Strunz</i> (München), Datolith und Herderit. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	146
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>W. H. Taylor</i> (Cambridge), X-Ray Measurements on Diflavylene, Rubrene, and Related Compounds. (With 9 figures) . . . . .	151



<i>G. R. Levi ed A. Baroni</i> (Milano), Struttura del carbonio ottenuto per dissidratazione di idrati di carbonio (inositie, quebracite, gliucosio.) (Con 3 figure)	156
<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Niob . . . . .	158
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	160

## Heft 3/4. (Ausgegeben im März 1936.)

Ideal- und Realkristall. Diskussionsbeiträge. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	161
<i>O. E. Swjaginzew und B. K. Brunowsky</i> (Moskau), Über das Osmiridium III. (Röntgenographische Untersuchungen.) (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	229
<i>K. S. Sundararajan</i> (Calcutta), Optical Studies on Organic Crystals. Part I	238
<i>Gerhard Seumel</i> (Leipzig), Untersuchungen über den Einfluß der Korngrenzen auf die Verformung von Probestäben, die aus mehreren großen Kristallen bestehen. (Mit 28 Textfiguren) . . . . .	249
<i>Lester W. Strock</i> (Göttingen), A Classification of Crystal Structures with Defect Lattices. (With 2 figures) . . . . .	285

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Tantal . . . . .	312
<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Präzisionsmessung der Gitterkonstante von reinem Vanadium . . . . .	314
<i>O. Zedlitz</i> (Tübingen), Über Translationsgitter und Gitterkonstante des Spinell	316
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	318

## Heft 5. (Ausgegeben im März 1936.)

<i>A. K. Boldyrew und W. W. Doliwo-Dobrowolsky</i> (Leningrad), Über die Bestimmungstabellen für Kristalle. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	321
<i>W. Lotmar und W. Feitknecht</i> (Bern), Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxyd-Schichtengittern. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	368
<i>O. Kraus</i> (München), Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropoly-säuren und deren Salzen. 2. Mitteilung. Die Konstitution der Silicowolframate dreiwertiger Metalle. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	379
<i>P. P. Ewald</i> (Stuttgart), Historisches und Systematisches zum Gebrauch des »Reziproken Gitters« in der Kristallstrukturlehre . . . . .	396
<i>E. Herlinger</i> (Rehovoth, Palestine), Atom- und Ionenwirkungsradien II. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	399

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>P. Wagner</i> (Jena), Über einen Japaner Zwilling von Crummendorf in Schlesien. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	409
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	411

**Heft 6. (Ausgegeben im März 1936.)**

<i>G. Pólya</i> (Zürich), Algebraische Berechnung der Anzahl der Isomeren einiger organischer Verbindungen (Mit 1 Textfigur) . . . . .	415
<i>H. Schnaase</i> (Jena), Über die Änderung des Achsenverhältnisses und der Lage des rhombischen Schnittes mit der Temperatur beim Anorthit vom Vesuv. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	444
<i>J. D. Bernal</i> and <i>D. Crowfoot</i> , X-ray crystallographic data on the sex hormones, oestrone, androsterone, testosterone and progesterone and related substances. (Mit 11 Textfiguren) . . . . .	464
<i>G. Nagelschmidt</i> (London), On the Lattice Shrinkage and Structure of Montmorillonite. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	481
<i>B. Goßner</i> und <i>H. Neff</i> (München), Kristallographische Untersuchung von Isomeren, die sich aus der Vereinigung von <i>d</i> - und <i>l</i> -Säuren mit <i>d</i> - und <i>l</i> -Basen ergeben . . . . .	488
<i>Autorenregister zu Band 93</i> . . . . .	494
<i>Sachregister zu Band 93</i> . . . . .	495

---

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# Gitterkonstanten für das Jahr 1936.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Inhalt.	Seite
A-Gittertypen . . . . .	2
Gitterkonstanten 1936 . . . . .	4
Periodisches System . . . . .	28
Radienwerte nach Goldschmidt . . . . .	30
Reinheitsangaben . . . . .	30
Literatur . . . . .	33
Nachtrag . . . . .	36

Die nachfolgenden Tabellen geben eine nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse ergänzte Zusammenstellung der derzeit besten Werte der Kantenlängen der Elementarzellen der chemischen Elemente, sowie deren Kristallgitterstruktur, Atomgewicht, Ordnungszahl, Dichte, Atomradius, Atomraum, Packungsdichte, Volumen pro Atom und Atomvolumen, wie diese bereits für die Jahre 1931 und 1933 veröffentlicht worden sind<sup>1) 2)</sup>. Zur Berechnung der Dichte wurden die angeführten Atomgewichte dem Bericht<sup>3)</sup> der internationalen Atomgewichtskommission für das Jahr 1936 entnommen und für die Loschmidtsche Zahl der Wert von  $L = 6,067 \cdot 10^{+23}$  ( $\log 23,78297$ ) verwendet. Die Zahlenwerte der Tabelle II wurden mit den in den »Gitterkonstanten 1931« angegebenen Formeln<sup>1)</sup> berechnet. Die A-Gittertypen wurden in den Gitterkonstantentabellen nach dem Strukturbericht I (Lit. Nr. 21) und dem Abschnitt in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (Lit. Nr. 20), sowie nach dem Teilband I, Elemente, in M. C. Neuburger und E. Schiebold, Röntgenographie der metallischen Kristallarten (Lit. Nr. 84) bezeichnet. Die Modifikationen und die Umwandlungstemperaturen der Elemente wurden nach den Angaben in M. C. Neuburger, Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie (Lit. Nr. 68) angeführt.

1) Neuburger, M. C., Gitterkonstanten 1931. Z. Kristallogr. 80 (1931) 403 bis 131.

2) Neuburger, M. C., Gitterkonstanten 1933. Z. Kristallogr. 86 (1933) 395 bis 422.

3) Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission für das Jahr 1936. Ber. Dtsch. chem. Ges. (A) 69 (1936) und J. Amer. chem. Soc. 58 (1936).

Tabelle I. *A*-Gittertypen der chemischen Elemente.

<i>A</i> -Typen-Symbol	Typen-Element bzw. dessen Modifikation	Raum- gruppe	Trans- lations- gruppe	Raumgitter	Elemente, bzw. deren Modifikationen
<i>A</i> 1	<i>Cu</i>	$O_h^1$	$\Gamma'_c$	kub.-flz.	<i>Ag, Al, Ar, Au, <math>\alpha</math>-Cu, <math>\beta</math>-Cu, <math>\beta</math>-Fe, <math>\beta</math>-Co, <math>\gamma</math>-Fe, Ir, Kr, <math>\beta</math>-La, Ne, <math>\beta</math>-Ni, Pb, Pd, Pt, <math>\beta</math>-Rh, Sr, Th, <math>\beta</math>-Tl, X</i>
<i>A</i> 2	$\beta$ -W	$O_h^2$	$\Gamma''_c$	kub.-rz.	<i>Ba, <math>\alpha</math>-Cr, Cs, <math>\alpha</math>-Fe, K, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, <math>\beta</math>-U, V, <math>\beta</math>-W, <math>\beta</math>-Zr</i>
<i>A</i> 3	<i>Mg</i>	$D_{6h}^4$	$\Gamma_h$	hex. dicht. Pack.	<i><math>\alpha</math>-Be, <math>\gamma</math>-Ca, Cd, <math>\alpha</math>-Ce, <math>\alpha</math>-Co, <math>\beta</math>-Cr, <math>\alpha</math>-Er, Hf, <math>\alpha</math>-La, Mg, <math>\alpha</math>-Nd, <math>\alpha</math>-Ni, Os, <math>\alpha</math>-Pr, Re, <math>\alpha</math>-Ru, Ti, <math>\alpha</math>-Tl, Y, Zn, <math>\alpha</math>-Zr</i>
<i>A</i> 4	<i>C</i> [Diamant]	$O_h^1$	$\Gamma'_c$	kub.-flz.	<i>C</i> [Diamant], Ge, Si, $\alpha$ -Sn
<i>A</i> 5	$\beta$ -Sn	$D_{4h}^{19}$	$\Gamma'_t$	tetrag.-rz.	$\beta$ -Sn [weiß]
<i>A</i> 6	<i>In</i>	$D_{4h}^{17}$	$\Gamma'_t$	tetrag.-flz.	<i>In, <math>\gamma</math>-Mn</i>
<i>A</i> 7	<i>As</i> [metallisch]	$D_{3d}^5$	$\Gamma_h$	rhomboedrisch	<i>As</i> [metallisch], Bi, Sb
<i>A</i> 8	<i>Se</i> [hex.]	$D_3^{4 \text{ od. } D_3^6}$	$\Gamma_h$	hex.	<i>Se</i> [hex.], Te
<i>A</i> 9	<i>C</i> [Graphit]	$D_{6h}^4$	$\Gamma_h$	hex.	<i>C</i> [Graphit]
<i>A</i> 10	<i>Hg</i>	$D_{3d}^5$	$\Gamma_{rh}$	rhomboedrisch	<i>Hg</i>
<i>A</i> 11	<i>Ga</i>	$V_h^{18}$	$\Gamma'_o$	rhombisch-flz.	<i>Ga</i>
<i>A</i> 12	$\alpha$ -Mn	$T_d^3$	$\Gamma''_c$	kub.-rz.	<i><math>\gamma</math>-Cr, <math>\alpha</math>-Mn</i>
<i>A</i> 13	$\beta$ -Mn	$O^6 \text{ od. } O^7$	$\Gamma_c$	kub.	$\beta$ -Mn
<i>A</i> 14	$J_2$	$V_h^{18}$	$\Gamma'_o$	rhombisch-flz.	$J_2$

vollständig  
und  
vollwertig  
bestimmt



vollständig und vollwertig bestimmt	A 15	$\alpha$ -W	$O^2$ od. $O^3_h$	$\Gamma_c$	kub.	$\alpha$ -W
	A 16	P [schwarz]	$V_h^8$	$\Gamma'_o$	rhombisch-flz.	P [schwarz (metallisch)]
	A 17	$\alpha$ -S	$V_h^{24}$	$\Gamma''_o$	rhomb.-alls.-flz.	$\alpha$ -S
vollständig, aber nicht vollwertig bestimmt		$\alpha$ -N <sub>2</sub>	$T^4$	$\Gamma_c$	kub.	$\alpha$ -N <sub>2</sub>
		$\gamma$ -O <sub>2</sub>	$T_h^6$	$\Gamma_c$	kub.	$\gamma$ -O <sub>2</sub>
		$\beta$ -O <sub>2</sub>	$C_{36}^5$ od. $D_3^7$	$\Gamma_{rh}$	rhomboedrisch	$\beta$ -O <sub>2</sub>
		S [Faden]	$C_{2h}^2$	$\Gamma_m$	monoklin	S [Faden]
		Se [monoklin] $\alpha$	$C_{2h}^2$	$\Gamma_m$	monoklin	Se [monoklin] $\alpha$
		Se [monoklin] $\beta$	$C_{2h}^5$	$\Gamma_m$	monoklin	Se [monoklin] $\beta$
		$\alpha$ -U	$C_{2h}^3$	$\Gamma'_m$	monoklin-flz.	$\alpha$ -U
		$\gamma$ -S	?	$\Gamma_m?$	monoklin ?	$\gamma$ -S
		$\alpha$ -O <sub>2</sub>	?	$\Gamma'''_o$	rhombisch-rz.	$\alpha$ -O <sub>2</sub>
		B	?	$\Gamma_h?$	hex. ?	B
		$\beta$ -N <sub>2</sub>	?	$\Gamma_h$	hex.	H <sub>2</sub> [Para], $\beta$ -N <sub>2</sub>
		$\beta$ -Be	?	$\Gamma_h$	hex.	$\beta$ -Be
unvollständig bestimmt		P [weiß]	?	$\Gamma_c$	kub.	P [weiß]
		$\alpha$ -Rh	?	$\Gamma_c$	kub.	$\alpha$ -Rh



**Gitterkonstanten**  
**Reinheitsangaben**

Element bzw. dessen Modifi- kationen	Ord- nungs- zahl $Z$ Atom- gewicht 1936 $A_G$	Tem- peratur $t$	Dichte, rönt- geno- gra- phisch $\rho_x$	Raumgitter Raumgruppe $R_G$ Gittertypus $G_T$	$n_A$	Kantenlängen $a, b, c$ in Å Achsenverhältnis Achsenwinkel Parameter
<b>Ag</b>	47 107,880	25° C	10,489	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 4,077_{8\pm 1}$
		600° C	10,114			$a = 4,127_{6\pm 6}$
<b>Al</b>	13 26,97	25° C	2,694	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 4,041_{4\pm 1}$
<b>Ar</b>	18 39,944	40° abs.T.	1,65 <sub>4</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 5,4_{2\pm 2}$
<b>As</b> metallisch	33 74,91	Zimmer- temperatur	5,72 <sub>7</sub>	Rhomboedrisch $D_{3d}^5$ A 7	2	$a = 4,13_{8\pm 6}$ $\omega = 54^\circ 7,5'$ $u = 0,452$
					8	$a = 5,59_{0\pm 8}$ $\omega = 84^\circ 36'$ $u = 0,452$
<b>Au</b>	79 197,2	20° C	19,28 <sub>6</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 4,070_{0\pm 4}$
<b>B</b>	5 10,82	Zimmer- temperatur		Hexagonal ? ?		$a = ?$ $c = ?$
<b>Ba</b>	56 137,36	Zimmer- temperatur	3,590	Kub.-rz. $O_h^3$ A 2	2	$a = 5,04_{8\pm 3}$

## II.

**für das Jahr 1936.**

siehe Tabelle V.

Kürzeste Atom- abstände	»Atom- radius« $r_A$	»Atom- raum« $A_R$	Pak- kungs- dichte $P_D$	Volumen d. Elementar- körpers $V_E$ Volumen pro Atom $V_A$	Atom- volumen $A_V$	Bemerkungen (Umwandlungs- punkte $U_P$ nach Lit. Nr. 68)	Literatur Nr.
in Å	in Å	in (Å) <sup>3</sup>	%	in (Å) <sup>3</sup>	in cm <sup>3</sup>		
$d = 2,883_5$ $d = 4,077_8$	1,444 <sub>7</sub>	50,21 <sub>1</sub>	74,0	67,80 <sub>9</sub> 16,95 <sub>2</sub>	10,28 <sub>6</sub>		49 62 91 94 95 110 120
$d = 2,918_8$ $e = 4,127_8$	1,459	52,07	74,0	70,32 17,58	10,66 <sub>6</sub>		95
$d = 2,857_7$ $e = 4,044_4$	1,428 <sub>8</sub>	48,88	74,0	66,00 <sub>9</sub> 16,50 <sub>2</sub>	10,01 <sub>2</sub>		49 94 119
$d = 3,8_3$ $e = 5,4_2$	1,9 <sub>1</sub>	117,9	74,0	159,2 39,8	24,1 <sub>5</sub>		115
$d = 2,50_7$ $e = 3,13_9$ $f = 3,76_2$ $g = 4,13_5$	1,25 <sub>4</sub>	16,54 <sub>2</sub>  66,17	38,3 <sub>6</sub>	43,12 21,56  172,48 21,56	13,08	Einf. Rhomboeder $U_P$ (metall-gelb): 358° C  Flz. Rhomboeder	133
$d = 2,877_9$ $e = 4,070_0$	1,439	49,92	74,0	67,42 16,85 <sub>4</sub>	10,22 <sub>5</sub>		49 94 96 110 120 132
							30 31
$d = 4,34_3$ $e = 5,01_5$	2,17 <sub>1</sub>	85,79	68,0	126,13 63,06 <sub>4</sub>	38,26		54

Tabelle

Element	Z $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Be</b>	4 9,02	20° C	1,85 <sub>7</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 2,268_{0\pm3}$ $c = 3,594_{2\pm4}$ $\frac{c}{a} = 1,584_7$
		Zimmer- temperatur	1,89	Hexagonal ? ?	60	$a = 7,1$ $c = 10,8$ $\frac{c}{a} = 1,52$
<b>Bi</b>	83 209,00	18,5° C	9,798	Rhombodrisch $D_{3d}^3$ <b>A 7</b>	2	$a = 4,735_{6\pm8}$ $\omega = 57^\circ 14,2'$ $u = 0,474$
		140° C	9,751			$a = 4,744_{5\pm6}$ $\omega = 57^\circ 12,5'$ $u = 0,474$
		18,5° C	9,798		8	$a = 6,557_{9\pm8}$ $\omega = 87^\circ 32,4'$ $u = 0,474$
<b>Diamant</b>	6 12,01	18° C	3,50 <sub>8</sub>	Kub.-flz. $O_h^1$ <b>A 4</b>	8	$a = 3,56_{06\pm10}$
<b>Graphit</b>		Zimmer- temperatur	2,2 <sub>3</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 9</b>	4	$a = 2,46$ $c = 6,78$ $\frac{c}{a} = 2,75$ $u < 0,004$ $u$ prakt. = 0
<b>Ca</b>	20 40,08	20° C	1,53 <sub>7</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 5,56_{0\pm6}$
		300° C		Niedrige Symmetrie ?	?	$a = ?$ $b = ?$ $c = ?$
		460° C	1,52	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 3,94$ $c = 6,46$ $\frac{c}{a} = 1,64$



## II. (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,223_6$ $f = 2,268_0$ $f = 3,176_1$ $g = 3,594_2$	1,112	11,51	71,9	16,01 8,00 <sub>5</sub>	4,85 <sub>7</sub>	$U_P$ ( $\alpha$ — $\beta$ ): 630—640° C	73 76 79 80 93
				471,5 7,8 <sub>6</sub>	4,7 <sub>7</sub>		45
$d = 3,103_6$ $e = 3,472_8$ $f = 4,536_5$ $g = 4,735_6$	1,552	31,30 <sub>5</sub>	44,5	70,31 <sub>7</sub> 35,16	21,33	Einf. Rhom- boeder	46 49
$d = 3,108_5$ $e = 3,478_8$ $f = 4,542_9$ $g = 4,744_5$	1,554	31,45 <sub>6</sub>	44,5	70,66 35,33	21,43 <sub>5</sub>		46
$d = 3,103_6$ $e = 3,472_8$ $f = 4,536_5$ $g = 4,735_6$	1,552	125,22	44,5	281,26 <sub>7</sub> 35,16	21,33	Flz. Rhom- boeder	46 49
$d = 1,51_{13}$ $e = 2,51_{77}$ $f = 2,95_{22}$ $g = 3,56_{06}$	0,77 <sub>1</sub>	15,35	34,0	45,14 5,64	3,42	Umgerechnet mit $\lambda_{\alpha_1} = 0,70783$ Å Mo-K-Strahl.	18 84
$d = 1,42$ $e = 2,46$ $f = 2,84$ $g = 3,39$ $h = 3,67_6$	0,71	6,0 <sub>0</sub>	16,9	35,5 <sub>3</sub> 8,8 <sub>8</sub>	5,3 <sub>9</sub>		37 84 90
$d = 3,93_2$ $e = 5,56_0$	1,96 <sub>8</sub>	127,2 <sub>7</sub>	74,0	171,8 <sub>7</sub> 42,9 <sub>7</sub>	26,0 <sub>7</sub>	$U_P$ ( $\alpha$ — $\beta$ ): 300° C Lit. Nr. 138	16 28
						$U_P$ ( $\beta$ — $\gamma$ ): 450° C Lit. Nr. 138	29
$d = 3,94$ $e = 3,95_5$ $f = 5,58$ $g = 6,46$	1,97	64,0 <sub>5</sub>	73,7 <sub>5</sub>	86,8 <sub>5</sub> 43,4 <sub>2</sub>	26,3 <sub>4</sub>	Über A2-Typ siehe Lit. Nr. 81	29 68 81

Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Cd</b>	48 112,41	25° C	8,63 <sub>4</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 8$	2	$a = 2,973_{1\pm 2}$ $c = 5,606_{9\pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,885_9$
$\alpha$ - <b>Ce</b>	58 140,13	Zimmer- temperatur	6,77 <sub>5</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 8$	2	$a = 3,65$ $c = 5,91$ $\frac{c}{a} = 1,62$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	6,79 <sub>2</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ $A 1$	4	$a = 5,14_{2\pm 6}$
$\alpha$ - <b>Co</b>	27 58,94	Zimmer- temperatur	8,76 <sub>6</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 8$	2	$a = 2,50_{7\pm 5}$ $c = 4,07_{2\pm 8}$ $\frac{c}{a} = 1,62_4$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	8,72	Kub.-flz. $O_h^5$ $A 1$	4	$a = 3,54_{5\pm 5}$
		700° C	8,62 <sub>7</sub>			$a = 3,55_{6\pm 8}$
$\alpha$ - <b>Cr</b>	24 52,01	17° C	7,188	Kub.-rz. $O_h^2$ $A 2$	2	$a = 2,878_{6\pm 5}$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	6,07	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 8$	2	$a = 2,71_{7\pm 3}$ $c = 4,41_{8\pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,62_6$
$\gamma$ -		Zimmer- temperatur	7,50 <sub>7</sub>	Kub.-rz. $T_d^3$ $A 12$	58	$a = 8,71_{7\pm 9}$ $u = 0,317 = 114^\circ$ $v = 0,356 = 128^\circ$ $x = 0,042 = 15^\circ$ $y = 0,089 = 32^\circ$ $z = 0,278 = 100^\circ$
<b>Cs</b>	55 132,91	100° abs.T.	1,98	Kub.-rz. $O_h^2$ $A 2$	2	$a = 6,0_{5\pm 3}$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>2</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,973_1$ $e = 3,287_2$ $f = 4,432_2$ $g = 5,606_0$	1,480 <sub>6</sub>	27,52	64,1 <sub>2</sub>	42,92 21,46	13,02		47 49 122
$d = 3,63$ $e = 3,65$ $f = 5,14_7$ $g = 5,91$	1,81 <sub>5</sub>	50,0 <sub>7</sub>	73,4	68,2 34,1	20,7	$U_P$ ( $\alpha-\beta$ ): 360—510° C	38
$d = 3,63_7$ $e = 5,14_3$	1,81 <sub>8</sub>	100,7 <sub>3</sub>	74,0	136,0 <sub>4</sub> 34,0 <sub>1</sub>	20,6 <sub>3</sub>		106 137
$d = 2,49_9$ $e = 2,50_7$ $f = 3,53_9$ $g = 4,07_2$	1,25 <sub>0</sub>	16,3 <sub>2</sub>	73,6 <sub>5</sub>	22,1 <sub>6</sub> 11,0 <sub>8</sub>	6,7 <sub>2</sub>	$U_P$ ( $\alpha-\beta$ ): ca. 450° C	8 129
$d = 2,50_6$ $e = 3,54_5$	1,25 <sub>3</sub>	32,9 <sub>9</sub>	74,0	44,5 <sub>5</sub> 11,1 <sub>4</sub>	6,7 <sub>6</sub>		8 129
$d = 2,51_6$ $e = 3,55_8$	1,25 <sub>8</sub>	33,3 <sub>5</sub>	74,0	45,0 <sub>4</sub> 11,2 <sub>6</sub>	6,8 <sub>3</sub>		113
$d = 2,492_9$ $e = 2,878_6$	1,246 <sub>5</sub>	16,22 <sub>4</sub>	68,0	23,85 11,92 <sub>6</sub>	7,23 <sub>6</sub>		1 101
$d = 2,70_9$ $e = 2,71_7$ $f = 3,83_7$ $g = 4,41_8$	1,35 <sub>5</sub>	20,8 <sub>3</sub>	73,7 <sub>4</sub>	28,2 <sub>4</sub> 14,1 <sub>2</sub>	8,5 <sub>7</sub>		111 112
$d = 1,04_3$ $e = 2,04_3$ $f = 2,32_9$ $g = 2,44_5$ $h = 2,61_2$ $i = 2,62_1$ $j = 2,62_2$ $k = 2,64_3$ $l = 2,76_8$	[1,16 <sub>4</sub> ] 1,22 <sub>2</sub> [1,30 <sub>6</sub> ]	[320,8 <sub>7</sub> ] 362,8 <sub>4</sub> [424,3 <sub>5</sub> ]	[48,4 <sub>4</sub> ] 54,8 [64,1]	662,3 <sub>7</sub> 11,4 <sub>2</sub>	6,9 <sub>3</sub>		111 112
$d = 5,2_4$ $e = 6,0_5$	2,6 <sub>2</sub>	150,6	68,0	221,4 <sub>2</sub> 110,7	67,2		116



Tabelle

Element	$\begin{smallmatrix} Z \\ A_G \end{smallmatrix}$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Cu</b>	$\begin{smallmatrix} 29 \\ 63,57 \end{smallmatrix}$	20° C	8,923	Kub.-flz. $O_h^5$ $A\ 1$	4	$a = 3,608_{0\pm 4}$
<b><math>\alpha</math>-Er</b>	$\begin{smallmatrix} 68 \\ 167,64 \end{smallmatrix}$	Zimmer- temperatur	7,49	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A\ 3$	2	$a = 3,74$ $c = 6,09$ $\frac{c}{a} = 1,63$
<b><math>\alpha</math>-Fe</b>	$\begin{smallmatrix} 26 \\ 55,84 \end{smallmatrix}$	20° C	7,861	Kub.-rz. $O_h^2$ $A\ 2$	2	$a = 2,861_{0\pm 4}$
<b><math>\gamma</math>-Fe</b>		20° C	8,43	Kub.-flz. $O_h^5$	4	$a = 3,56_{4\pm 4}$
		950° C	7,58	$A\ 1$		$a = 3,64_{9\pm 1}$
<b>Ga</b>	$\begin{smallmatrix} 31 \\ 69,72 \end{smallmatrix}$	26° C	5,92 <sub>5</sub>	Rhombisch-flz. $V_h^{18}$ $A\ 11$	8	$a = 4,50_{6\pm 5}$ $b = 4,50_{6\pm 5}$ $c = 7,64_{2\pm 7}$ $a:b:c = 1:1:1,69_7$ $u = 0,080 = 28,8^\circ$ $v = 0,153 = 55,1^\circ$
<b>Ge</b>	$\begin{smallmatrix} 32 \\ 72,60 \end{smallmatrix}$	Zimmer- temperatur	5,31 <sub>6</sub>	Kub.-flz. $O_h^7$ $A\ 4$	8	$a = 5,64_{7\pm 6}$
<b>Para-<math>H_2</math></b>	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1,0078 \end{smallmatrix}$	2° abs.T.	0,08 <sub>9</sub>	Hexagonal ? [ $\beta$ - $N_2$ -Typus]	4	$a = 3,75$ $c = 6,12$ $\frac{c}{a} = 1,63_3$
<b>Hf</b>	$\begin{smallmatrix} 72 \\ 178,6 \end{smallmatrix}$	Zimmer- temperatur	13,08	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A\ 3$	2	$a = 3,20_{0\pm 2}$ $c = 5,07_{7\pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,58_7$
<b>Hg</b>	$\begin{smallmatrix} 80 \\ 200,61 \end{smallmatrix}$	227° abs.T.	14,24	Rhomboedrisch $D_{3d}^5$ $A\ 11$	1	$a = 2,99_{9\pm 3}$ $\omega = 70^\circ 31,7'$
					4	$a = 4,58_{1\pm 5}$ $\omega = 98^\circ 12,8'$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>s</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>s</sup> $V_A$ (Å) <sup>s</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,551_2$ $e = 3,608_0$	1,275 <sub>6</sub>	34,78	74,0	46,97 11,74 <sub>2</sub>	7,12 <sub>4</sub>		5 86 92 94
$d = 3,73_3$ $e = 3,74$ $f = 5,28_4$ $g = 6,09$	1,87	54,4 <sub>7</sub>	73,8	73,7 <sub>7</sub> 36,8 <sub>8</sub>	22,3 <sub>8</sub>		60
$d = 2,477_7$ $e = 2,861_0$	1,238 <sub>9</sub>	15,93	68,0	23,41 <sub>8</sub> 11,71	7,10 <sub>4</sub>	$U_P$ ( $\alpha[\beta] - \gamma$ ): 906° C	1 4 49 58 94 101 131
$d = 2,52_0$ $e = 3,56_4$	1,26 <sub>0</sub>	33,52	74,0	45,27 11,32	6,86 <sub>6</sub>	$U_P$ ( $\gamma - \alpha[\delta]$ ): 1404° C	19 87
$d = 2,58_0$ $e = 3,64_9$	1,29 <sub>0</sub>	35,97 <sub>7</sub>	74,0	48,58 <sub>6</sub> 12,14 <sub>6</sub>	7,37		19
$d = 2,44_7$ $e = 2,69_7$ $f = 2,72_4$ $g = 2,79_2$ $h = 3,73_1$ $i = 3,95_2$	[1,22 <sub>4</sub> ] 1,34 <sub>9</sub>	[61,38] 81,66	[39,5 <sub>6</sub> ] 52,6 <sub>3</sub>	155,16 <sub>4</sub> 19,39 <sub>5</sub>	11,76 <sub>7</sub>		56
$d = 2,44_5$ $e = 3,99_3$ $f = 4,68_2$ $g = 5,64_7$	1,22 <sub>3</sub>	61,24	34,0	180,08 22,51	13,65 <sub>7</sub>		25
				74,58 18,64 <sub>5</sub>	11,31	Molekülgitter $2H_2$	51 52
$d = 3,13_9$ $e = 3,20_0$ $f = 4,48_3$ $g = 5,07_7$	1,57 <sub>0</sub>	32,41	71,2	45,02 22,51	13,66		3
$d = 2,99_9$ $e = 3,46_3$ $f = 4,58_1$	1,50 <sub>0</sub>	14,12 <sub>4</sub> 56,49 <sub>4</sub>	60,8 <sub>4</sub>	23,21 <sub>5</sub> 23,21 <sub>5</sub> 92,86 23,21 <sub>5</sub>	14,08 <sub>5</sub>	Einf. Rhom- boeder Flz. Rhom- boeder	63 74

Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\varrho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a$ , $b$ , $c$ in Å
<b>In</b>	49 114,76	22° C	7,28 <sub>4</sub>	Tetragonal-flz. $D_{4h}^{17}$ $A 6$	4	$a = 4,58_{5 \pm 4}$ $c = 4,94_{1 \pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,07_8$
<b>Ir</b>	77 193,1	18° C	22,64	Kub.-flz. $O_h^8$ $A 1$	4	$a = 3,834_{2 \pm 5}$
<b>J<sub>2</sub></b>	53 126,932	Zimmer- temperatur	4,93 <sub>3</sub>	Rhombisch-flz. $V_h^{18}$ $A 14$	8	$a = 4,79_{1 \pm 4}$ $b = 7,24_{8 \pm 7}$ $c = 9,77_{1 \pm 9}$ $a:b:c$ $= 0,66_1:1:1,34_8$ $u = 0,150 = 54^\circ$ $v = 0,117 = 42,12^\circ$
<b>K</b>	19 39,096	100° abs.T.	0,89 <sub>1</sub>	Kub.-rz. $O_h^8$ $A 2$	2	$a = 5,2_{5 \pm 3}$
		Zimmer- temperatur	0,85 <sub>0</sub>			$a = 5,33_{9 \pm 6}$
<b>Kr</b>	36 83,7	82° abs.T.	3,00 <sub>5</sub>	Kub.-flz. $O_h^8$ $A 1$	4	$a = 5,6_{84 \pm 20}$
		92° abs.T.	2,98 <sub>5</sub>			$a = 5,6_{97 \pm 14}$
$\alpha$ - <b>La</b>	57 138,90	Zimmer- temperatur	6,18 <sub>3</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 3$	2	$a = 3,7_{54 \pm 1}$ $c = 6,0_{83 \pm 30}$ $\frac{c}{a} = 1,6_{15}$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	6,16 <sub>5</sub>	Kub.-flz. $O_h^8$ $A 1$	4	$a = 5,29_{6 \pm 5}$
<b>Li</b>	3 6,940	100° abs.T.	0,55	Kub.-rz. $O_h^8$ $A 2$	2	$a = 3,4_{6 \pm 2}$
		Zimmer- temperatur	0,53			$a = 3,5_{1 \pm 4}$
<b>Mg</b>	12 24,32	20° C	1,736 <sub>5</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 3$	2	$a = 3,202_{2 \pm 3}$ $c = 5,199_{1 \pm 6}$ $\frac{c}{a} = 1,623_6$



## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 3,24_2$ $e = 3,37_0$ $f = 4,58_5$ $g = 4,94_1$	1,62 <sub>1</sub>	71,32	68,7	103,87 25,97	15,75 <sub>4</sub>		17 22 136
$d = 2,709_1$ $e = 3,831_2$	1,354 <sub>5</sub>	41,64	74,0	56,23 <sub>4</sub> 14,06	8,53		94
$d = 2,70_1$ $e = 3,53_5$ $f = 4,05_9$ $g = 4,34_4$ $h = 4,39_1$ $i = 4,46_0$ $j = 4,79_1$	1,35 <sub>0</sub>	82,51	24,3	339,31 42,41	25,73	Mit richtigen Standardwerten umgerechnet! Molekül-gitter. 4J <sub>2</sub>	36 84
$d = 4,5_5$ $e = 5,2_5$	2,2 <sub>7</sub>	98,4	68,0	144,7 72,3 <sub>5</sub>	43,9		116
$d = 4,61_8$ $e = 5,33_3$	2,30 <sub>9</sub>	100,81	68,0	151,67 <sub>5</sub> 75,84	44,96		100
$d = 4,0_2$ $e = 5,6_3$	2,0 <sub>10</sub>	135,9 <sub>7</sub>	74,0	183,6 <sub>3</sub> 45,9 <sub>1</sub>	27,8 <sub>5</sub>	Zwischen 82° und 92° abs.T. kein Umwandlungs- punkt!	108
$d = 4,0_3$ $e = 5,7_0$	2,0 <sub>14</sub>	136,9 <sub>2</sub>	74,0	184,9 <sub>0</sub> 46,2 <sub>3</sub>	28,0 <sub>4</sub>		
$d = 3,7_{27}$ $e = 3,7_{54}$ $f = 5,2_{90}$ $g = 6,0_{63}$	1,8 <sub>63</sub>	54,2	73,2	74 <sub>0</sub> 37 <sub>0</sub>	22,4 <sub>8</sub>		106 137
$d = 3,75_4$ $e = 5,29_6$	1,87 <sub>7</sub>	109,99	74,0	148,5 <sub>4</sub> 37,1 <sub>4</sub>	22,5 <sub>3</sub>		135
$d = 3,0_0$ $e = 3,4_6$	1,5 <sub>0</sub>	28,1 <sub>7</sub>	68,0	41,4 20,7	12,5 <sub>6</sub>		116
$d = 3,0_4$ $e = 3,5_1$	1,5 <sub>2</sub>	29,4	68,0	43,2 <sub>4</sub> 21,6 <sub>2</sub>	13,1		100
$d = 3,189_9$ $e = 3,202_2$ $f = 4,519_9$ $g = 5,199_1$	1,595	33,99	73,6	46,17 23,08 <sub>5</sub>	14,00 <sub>5</sub>		49 93 122

Tabelle

Element	$\begin{matrix} Z \\ A_G \end{matrix}$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Mn</b>	$\begin{matrix} 25 \\ 54,93 \end{matrix}$	$\alpha$ - Zimmer- temperatur	7,46 <sub>4</sub>	Kub.-rz. $T_d^3$ <b>A 12</b>	58	$a = 8,89_{4 \pm 8}$ $u = 0,317 = 114^\circ$ $v = 0,356 = 128^\circ$ $x = 0,042 = 15^\circ$ $y = 0,089 = 32^\circ$ $z = 0,278 = 100^\circ$
		$\beta$ - Zimmer- temperatur	7,24	Kubisch $O^7$ <b>A 13</b>	20	$a = 6,30_{0 \pm 3}$ $u = -0,0445 = -16^\circ$ $v = +0,0611 = +22^\circ$
		$\gamma$ - Zimmer- temperatur	7,21	Tetragonal-flz. $D_{4h}^{17}$ <b>A 6</b>	4	$a = 3,77_{4 \pm 5}$ $c = 3,52_{6 \pm 8}$ $\frac{c}{a} = 0,93_4$
<b>Mo</b>	$\begin{matrix} 42 \\ 96,0 \end{matrix}$	17° C	10,22	Kub.-rz. $O_h^9$ <b>A 2</b>	2	$a = 3,140_{3 \pm 4}$
<b>N<sub>2</sub></b>	$\begin{matrix} 7 \\ 14,008 \end{matrix}$	$\alpha$ - 21° abs.T.	1,02	Kubisch $T^4$ Eig. Typus	8	$a = 5,6_{8 \pm 2}$ $u = -0,0388 = -14^\circ$ $v = +0,0694 = +25^\circ$
		$\beta$ - 39° abs.T.	0,99 <sub>5</sub>	Hexagonal ? Eig. Typus	4	$a = 4,03_{4 \pm 9}$ $c = 6,5_{87 \pm 15}$ $\frac{c}{a} = 1,63_3$
<b>Na</b>	$\begin{matrix} 11 \\ 22,997 \end{matrix}$	100° abs.T.	0,99 <sub>5</sub>	Kub.-rz. $O_h^9$ <b>A 2</b>	2	$a = 4,2_{4 \pm 2}$
		Zimmer- temperatur	0,95 <sub>4</sub>			$a = 4,3_{0 \pm 4}$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 1,06_5$ $e = 2,08_4$ $f = 2,37_6$ $g = 2,49_4$ $h = 2,66_5$ $i = 2,67_4$ $j = 2,67_6$ $k = 2,69_7$ $l = 2,82_4$	[1,18 <sub>8</sub> ] 1,24 <sub>7</sub> [1,33 <sub>3</sub> ]	[340,78] 385,42 [450,81]	[48,4 <sub>4</sub> ] 54,8 [64,1]	703,54  12,13	7,36	$U_P$ ( $\alpha-\beta$ ): 742° C	11 88 102
$d = 2,36_8$ $e = 2,53_0$ $f = 2,61_5$ $g = 2,66_0$ $h = 2,67_4$ $i = 2,67_9$ $j = 3,24_8$	[1,18 <sub>4</sub> ] 1,26 <sub>5</sub> [1,30 <sub>7</sub> ] [1,33 <sub>0</sub> ]	[139,12] 169,08 [185,44] [194,16]	[55,6 <sub>4</sub> ] 67,6 [74,1 <sub>6</sub> ] [77,6 <sub>5</sub> ]	250,05 12,50	7,58 <sub>5</sub>	$U_P$ ( $\beta-\gamma$ ): 1191° C	88 103
$d = 2,58_2$ $e = 2,66_9$ $f = 3,52_6$ $g = 3,77_4$	1,29 <sub>1</sub>	36,07	71,8	50,22 12,55 <sub>5</sub>	7,62		87 88 130
$d = 2,719_6$ $e = 3,140_3$	1,360	21,06 <sub>4</sub>	68,0	30,96 <sub>8</sub> 15,48 <sub>4</sub>	9,39 <sub>4</sub>		2 49 91
$d = 1,0_6$ $e = 3,4_6$ $f = 3,5_7$ $g = 3,7_3$ $h = 3,7_4$ $i = 3,8_8$ $j = 4,1_3$	0,5 <sub>3</sub>	5,0	2,7	181,3 22,7	13,7	$U_P$ ( $\alpha-\beta$ ): 35,5° abs.T. Molekül- gitter, 4N <sub>2</sub> . Die kürzesten Ab- stände der Mole- külzentren sind $i$ und $j$ .	105 125 126
				92,84 23,21	14,08	Molekülgitter	105 127
$d = 3,6_7$ $e = 4,2_4$	1,8 <sub>3</sub>	51,8 <sub>5</sub>	68,0	76,2 38,1	23,1		116
$d = 3,7_2$ $e = 4,3_0$	1,8 <sub>6</sub>	54,0 <sub>8</sub>	68,0	79,5 39,7 <sub>5</sub>	24,1		100

Tabelle

Element	$\begin{matrix} Z \\ A_G \end{matrix}$	$t$	$\varrho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Nb</b>	$\begin{matrix} 41 \\ 92,91 \end{matrix}$	20° C	8,56 <sub>9</sub>	Kub.-rz. $O_h^0$ <b>A 2</b>	2	$a = 3,294_{1\pm 3}$
$\alpha$ - <b>Nd</b>	$\begin{matrix} 60 \\ 144,27 \end{matrix}$	Zimmer- temperatur	6,98 <sub>4</sub>	Hexagonal $D_{6h}^1$ <b>A 3</b>	2	$a = 3,65_{7\pm 7}$ $c = 5,8_{80\pm 20}$ $\frac{c}{a} = 1,60_8$
<b>Ne</b>	$\begin{matrix} 10 \\ 20,183 \end{matrix}$	5° abs.T.	1,44	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 4,52$
$\alpha$ -  <b>Ni</b>	$\begin{matrix} 28 \\ 58,69 \end{matrix}$	25° C	8,8	Hexagonal $D_{6h}^1$ <b>A 3</b>	2	$a = 2,49$ $c = 4,08$ $\frac{c}{a} = 1,64$
$\beta$ -		1000° C	8,47	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 3,516_{9\pm 1}$  $a = 3,57_{5\pm 2}$
$\alpha$ -  <b>O<sub>2</sub></b>	$\begin{matrix} 8 \\ 16,0000 \end{matrix}$	21° abs.T.	1,46	Rhombisch-rz. ? Eig. Typus	4	$a = 5,50$ $b = 3,82$ $c = 3,44$ $a:b:c$ $= 1,44:1:0,90$
$\beta$ -		30—40° abs. T.	1,39 <sub>4</sub>	Rhomboedrisch $C_{3i}^2$ , $C_{3v}^5$ od. $D_3^7$	12	$a = 6,19$ $\omega = 99,1^\circ$
$\gamma$ -		ca. 48° abs.T.	1,32 <sub>4</sub>	Kubisch $T_h^6$ Eig. Typus	16	$a = 6,83$
<b>Os</b>	$\begin{matrix} 76 \\ 191,5 \end{matrix}$	18° C	22,69	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 2,730_{4\pm 5}$ $c = 4,309_{9\pm 8}$ $\frac{c}{a} = 1,578_5$



## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,852_7$ $e = 3,294_1$	1,426 <sub>4</sub>	24,31	68,0	35,74 <sub>4</sub> 17,87 <sub>2</sub>	10,84 <sub>3</sub>		44 38 72 78 82 104
$d = 3,62_0$ $e = 3,65_7$ $f = 5,14_5$ $g = 5,88_0$	1,81 <sub>0</sub>	49,6 <sub>6</sub>	72,9	68,1 34,0 <sub>5</sub>	22,6 <sub>6</sub>		106 137
$d = 3,19_6$ $e = 4,52$	1,6 <sub>0</sub>	68,4	74,0	92,3 <sub>4</sub> 23,0 <sub>8</sub>	14,0		117 118
$d = 2,49$ $e = 2,49$ $f = 3,52$ $g = 4,08$	1,2 <sub>5</sub>	16,1	73,8	21,9 10,9 <sub>6</sub>	6,6 <sub>4</sub>		12 123 124
$d = 2,486_8$ $e = 3,516_9$	1,243 <sub>4</sub>	32,21	74,0	43,50 10,87 <sub>5</sub>	6,59 <sub>8</sub>		10 49 92 99
$d = 2,52_8$ $e = 3,57_5$	1,26 <sub>4</sub>	32,31	74,0	45,69 11,42 <sub>5</sub>	6,93		48
				72,2 <sub>7</sub> 18,0 <sub>7</sub>	10,9 <sub>6</sub>	$U_P$ ( $\alpha-\beta$ ): 23,8° abs. T. Molekül- gitter, 2 O <sub>2</sub>	61 109
				227,1 <sub>1</sub> 18,9 <sub>8</sub>	11,4 <sub>8</sub>	$U_P$ ( $\beta-\gamma$ ): 43,5° abs. T. Molekül- gitter, 6 O <sub>2</sub>	139
				318,6 <sub>1</sub> 19,9 <sub>1</sub>	12,0 <sub>6</sub>	Molekülgitter, 8 O <sub>2</sub>	139
$d = 2,670_0$ $e = 2,730_4$ $f = 3,818_9$ $g = 4,309_9$	1,335	19,93	71,6 <sub>3</sub>	27,82 <sub>6</sub> 13,91 <sub>3</sub>	8,44		93

Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a$ , $b$ , $c$ in Å
weiß I		103° abs.T.		Niedrige Symmetrie		
weiß II		238° abs.T.	2,22	Kubisch ? Eig. Typus	16	$a = 7,17$
<b>P</b> schwarz	15 31,02	Zimmer- temperatur	2,68 <sub>7</sub>	Rhombisch-flz. $V_h^8$ <b>A 16</b>	8	$a = 3,31$ $b = 4,38$ $c = 10,50$ $a:b:c$ $= 0,75_8:1:2,39_7$ $u = 0,090 = 32,4^\circ$ $v = 0,098 = 35,3^\circ$
rot				Niedrige Symmetrie		
violett				Niedrige Symmetrie		
<b>Pb</b>	82 207,22	20° C	11,341	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 4,938_{9 \pm 6}$
<b>Pd</b>	46 106,7	20° C	12,02 <sub>8</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 3,881_{7 \pm 6}$
$\alpha$ - <b>Pr</b>	59 140,92	18° C	6,7 <sub>7</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 3,6_{57 \pm 10}$ $c = 5,9_{34 \pm 20}$ $\frac{c}{a} = 1,6_{20}$
<b>Pt</b>	78 195,23	20° C	21,438	Kub.-flz. $O_h^5$	4	$a = 3,915_{8 \pm 4}$
		600° C	21,077			$a = 3,938_{0 \pm 6}$
<b>Rb</b>	37 85,44	100° abs.T.	4,5 <sub>9</sub>	Kub.-rz. $O_h^0$ <b>A 2</b>	2	$a = 5,6_{2 \pm 3}$
<b>Re</b>	75 186,31	20° C	20,996	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 2,755_{3 \pm 4}$ $c = 4,449_{3 \pm 6}$ $\frac{c}{a} = 1,614_8$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_F$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
						$U_P$ (weiß I–weiß II): 200° abs. T.	65
				368,6 23,0 <sub>4</sub>	13,9 <sub>8</sub>	Molekülgitter, 4 $P_4$	65
$d = 2,17$ $e = 2,20$ $f = 3,31$ $g = 3,41$ $h = 3,68$ $i = 3,87$	1,08 <sub>5</sub>	42,7 <sub>3</sub>	28,0 <sub>7</sub>	152,2 <sub>3</sub> 19,0 <sub>3</sub>	11,5 <sub>5</sub>	Molekülgitter	40
						Molekülgitter	23
						Molekülgitter	23
$d = 3,492_4$ $e = 4,938_9$	1,746 <sub>2</sub>	89,21	74,0	120,47 30,12	18,27		50 85 94
$d = 2,744_8$ $e = 3,881_7$	1,372 <sub>4</sub>	43,31	74,0	58,49 14,62 <sub>2</sub>	8,87		91 94 96 120
$d = 3,6_{38}$ $e = 3,6_{37}$ $f = 5,1_{58}$ $g = 5,9_{24}$	1,8 <sub>2</sub>	50,4	73,4	68,6 34,3	20,8		107
$d = 2,768_9$ $e = 3,915_8$	1,384 <sub>5</sub>	44,46	74,0	60,04 <sub>2</sub> 15,01	9,10 <sub>7</sub>		94 95 96 121
$d = 2,784_8$ $e = 3,938_0$	1,392 <sub>3</sub>	45,22 <sub>3</sub>	74,0	61,07 15,26 <sub>8</sub>	9,26 <sub>3</sub>		95
$d = 4,8_7$ $e = 5,6_2$	2,4 <sub>3</sub>	120,7	68,0	177,5 88,7 <sub>5</sub>	53,8 <sub>4</sub>		116
$d = 2,734_9$ $e = 2,755_3$ $f = 3,882_1$ $g = 4,449_2$	1,367 <sub>5</sub>	21,42	73,2 <sub>3</sub>	29,25 14,62 <sub>6</sub>	8,87 <sub>4</sub>		122

Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
$\alpha$ - <b>Rh</b>	45 102,91	Zimmer- temperatur	10,4 <sub>2</sub>	Kubisch $O_h^3$ oder $O_h^4$ Eig. Typus	48	$a = 9,21_{\pm 9}$
$\beta$ -		18° C	12,418	Kub.-flz. $O_h^5$ <b>A 1</b>	4	$a = 3,795_{6 \pm 4}$
$\alpha$ - <b>Ru</b>	44	18° C	12,43 <sub>6</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ <b>A 3</b>	2	$a = 2,698_{7 \pm 5}$ $c = 4,274_{0 \pm 8}$ $\frac{c}{a} = 1,583_3$
$\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -	101,7			? ? ?	?	Bez. Röntgen- Untersuchung s. Lit. Nr. 43
$\alpha$ -  <b>S</b>	16 32,06	Zimmer- temperatur	2,0 <sub>4</sub>	Rhombisch- allseitig-flz. $V_h^{24}$ <b>A 17</b>	128	$a = 10,48$ $b = 12,92$ $c = 24,55$ $a:b:c$ $= 0,84_1:1:4,90_5$ $x_1, 2, 3, 4$ } siehe $y_1, 2, 3, 4$ } Lit. Nr. $z_1, 2, 3, 4$ } 128
$\gamma$ -		Zimmer- temperatur		Monoklin $C_{2h}^2$ [Se- monokl. - $\alpha$ ?]	32	$a:b:c = 0,6_3:1:0,6_2$ $\beta = 68^\circ$
Faden		Zimmer- temperatur	2,0 <sub>0</sub>	Monoklin $C_{2h}^2$ Eig. Typus	112	$a = 26_{4 \pm 1}$ $b = 9,2_{6 \pm 5}$ $c = 13,3_{3 \pm 5}$ $a:b:c$ $= 2,85_1:1:1,33_0$ $\beta = 79^\circ 15'$
<b>Sb</b>	51 121,76	25° C	6,686	Rhomboedrisch $D_{3d}^5$ <b>A 7</b>	2  8	$a = 4,497_{6 \pm 2}$ $\omega = 57^\circ 6,5'$ $u = 0,463$  $a = 6,222_{2 \pm 3}$ $\omega = 88^\circ 42,65'$ $u = 0,463$



## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
				781,2 16,2 <sub>7</sub>	9,8 <sub>7</sub>	$U_P(\alpha-\beta)$ : 1100—1200° C	44
$d = 2,683_9$ $e = 3,795_6$	1,342	40,49	74,0	54,68 13,67	8,29 <sub>4</sub>		94 96
$d = 2,644_7$ $e = 2,698_7$ $f = 3,778_5$ $g = 4,274_0$	1,322 <sub>3</sub>	19,37	71,8 <sub>6</sub>	26,95 <sub>7</sub> 13,47 <sub>8</sub>	8,17 <sub>7</sub>	$U_P(\alpha-\beta)$ : 1035° C	93
						$U_P(\beta-\gamma)$ : 1200° C $U_P(\gamma-\delta)$ : 1500° C	42 43
$d = 2,12$ $e = 3,36$	1,06	638,6	19,2	3324,1 26	15,8	$U_P(\alpha-\beta)$ : 95,6° C Molekülgitter 16 $S_8$	128
						(Molekülgitter)	35
				2959 26,4	16,0	Atomketten	64
$d = 2,879_5$ $e = 3,378_4$ $f = 4,299_7$ $g = 4,497_6$	1,439 <sub>8</sub>	25,00 <sub>1</sub>  100,00 <sub>4</sub>	41,6	60,04 <sub>5</sub> 30,02 <sub>3</sub>  240,18 30,02 <sub>3</sub>	18,21 <sub>4</sub>	Einf. Rhomboeder  Flz. Rhomboeder	49 50

Tabelle

Element	Z, $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
Hexagonal		Zimmer- temperatur	4,84 <sub>5</sub>	Hexagonal $D_3^4$ oder $D_3^6$ A 8	3	$a = 4,33_{7\pm 5}$ $c = 4,94_{4\pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,14_0$ $u = 0,217 = 78^\circ$
Mono- Se klin $\alpha$ -	34 78,96	Zimmer- temperatur	4,48	Monoklin $C_{2h}^2$ Eig. Typus	32	$a = 8,992$ $b = 8,973$ $c = 11,52$ $a:b:c$ $= 1,002:1:1,284$ $\beta = 91^\circ 34'$
Mono- klin $\beta$ -		Zimmer- temperatur	4,40	Monoklin $C_{2h}^5$ Eig. Typus	32	$a = 12,74$ $b = 8,04$ $c = 9,25$ $a:b:c$ $= 1,58_5:1:1,15$ $\beta = 93^\circ 4'$
Si	14 28,06	20° C	2,32 <sub>7</sub>	Kub.-flz. $O_h^7$ A 4	8	$a = 5,417_{3\pm 5}$
$\alpha$ -		18° C	5,8 <sub>1</sub>	Kub.-flz. $O_h^7$ A 4	8	$a = 6,46$
Sn	50 118,70					
$\beta$ -		20° C	7,27 <sub>8</sub>	Tetragonal-rz. $D_{4h}^{19}$	4	$a = 5,819_{4\pm 3}$ $c = 3,175_{3\pm 9}$ $\frac{c}{a} = 0,545_6$
Sr	38 87,63	100° abs.T. Zimmer- temperatur	2,61 2,57 <sub>7</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 6,04_8$ $a = 6,07_{5\pm 4}$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,31_6$ $e = 3,45_7$ $f = 3,67_6$ $g = 4,33_7$	1,15 <sub>8</sub>	19,52	24,2 <sub>4</sub>	80,53 <sub>4</sub> 26,84 <sub>5</sub>	16,28 <sub>7</sub>		97
				929,16 29,04	17,62	Molekülgitter 4Se <sub>8</sub>	34 55
				946,1 <sub>3</sub> 29,5 <sub>7</sub>	17,9 <sub>4</sub>		55
$d = 2,345_7$ $e = 3,830_6$ $f = 4,491_8$ $g = 5,417_3$	1,172 <sub>9</sub>	54,07	34,0	158,98 19,87	12,05 <sub>7</sub>		49 50 75
$d = 2,80$ $e = 4,57$ $f = 5,35_6$ $g = 6,46$	1,40	91,6 <sub>8</sub>	34,0	269,6 33,7	20,4 <sub>4</sub>	$U_P(\alpha-\beta): 18^\circ \text{C}$ »Graues Zinn«	6
$d = 3,016_1$ $e = 3,175_3$ $f = 3,760_0$ $g = 4,410_6$ $h = 5,819_4$	1,508	57,46	53,4 <sub>3</sub>	107,53 26,88	16,31	»Weißes Zinn«	49 122
$d = 4,27_7$ $e = 6,04_3$	2,14	163,8	74,0	221,2 55,3	33,5 <sub>5</sub>		84
$d = 4,29_8$ $e = 6,07_5$	2,14 <sub>8</sub>	166,0 <sub>3</sub>	74,0	224,2 <sub>0</sub> 56,0 <sub>5</sub>	34,0 <sub>0</sub>		53



Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
<b>Ta</b>	73 180,88	Zimmer- temperatur	16,65 <sub>4</sub>	Kub.-rz. $O_h^9$ A 2	2	$a = 3,295_{9 \pm 3}$
<b>Te</b>	52 127,61	Zimmer- temperatur	6,23 <sub>5</sub>	Hexagonal $D_3^4$ oder $D_3^5$ A 8	3	$a = 4,44_5$ $c = 5,91_2$ $\frac{c}{a} = 1,33_0$ $u = 0,269 = 97^\circ$
<b>Th</b>	90 232,12	Zimmer- temperatur	11,69 <sub>5</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 5,07_{7 \pm 3}$
<b>Ti</b>	22 47,90	Zimmer- temperatur	4,42	Hexagonal $D_{6h}^4$ A 3	2	$a = 2,95_{3 \pm 3}$ $c = 4,72_{9 \pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,60_1$
$\alpha$ - <b>Tl</b>	81 204,39	Zimmer- temperatur	11,84 <sub>2</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ A 3	2	$a = 3,45_{0 \pm 2}$ $c = 5,52_{0 \pm 3}$ $\frac{c}{a} = 1,60_0$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	11,87 <sub>8</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ A 1	4	$a = 4,84_{1 \pm 3}$
$\alpha$ - <b>U</b>	92 238,14	Zimmer- temperatur	19,05	Monokl.-flz. $C_{2h}^3$ Eig. Typus	2	$a = 2,82_9$ $b = 4,88_7$ $c = 3,30_8$ $a:b:c$ $= 0,579:1:0,677$ $\beta = 64^\circ 18'$
$\beta$ -		Zimmer- temperatur	19,45	Kub.-rz. $O_h^9$ A 2	2	$a = 3,43$
<b>V</b>	23 50,95	25° C	6,01 <sub>5</sub>	Kub.-rz. $O_h^9$ A 2	2	$a = 3,033_{8 \pm 2}$

## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,854_4$ $e = 3,295_9$	1,427 <sub>2</sub>	24,35 <sub>3</sub>	68,0	35,80 <sub>4</sub> 17,90 <sub>2</sub>	10,86		14 32 83 84 104
$d = 2,85_8$ $e = 3,46_0$ $f = 4,44_5$ $g = 4,45_3$	1,42 <sub>9</sub>	36,66	36,2 <sub>4</sub>	101,1 <sub>6</sub> 33,7 <sub>2</sub>	20,4 <sub>6</sub>		9
$d = 3,59_0$ $e = 5,07_7$	1,79 <sub>5</sub>	96,90	74,0	130,86 <sub>4</sub> 32,71 <sub>6</sub>	19,85		15 84
$d = 2,91_5$ $e = 2,95_3$ $f = 4,14_9$ $g = 4,72_9$	1,45 <sub>8</sub>	25,94	72,6	35,71 17,85 <sub>6</sub>	10,83		32
$d = 3,40_4$ $e = 3,45_0$ $f = 4,84_6$ $g = 5,52_0$	1,70 <sub>2</sub>	41,29	72,5 <sub>6</sub>	56,90 28,45	17,26	$U_P$ ( $\alpha$ — $\beta$ ): 226—233° C	41 98 114
$d = 3,42_3$ $e = 4,84_1$	1,71 <sub>2</sub>	84,01	74,0	113,45 28,36	17,21		98 114
$d = 2,82_9$ $e = 2,95_0$	1,41 <sub>5</sub>	23,71	57,5	41,21 20,60	12,50		134
$d = 2,97$ $e = 3,43$	1,48 <sub>5</sub>	27,4	68,0	40,3 20,1 <sub>7</sub>	12,2		59
$d = 2,627_4$ $e = 3,033_8$	1,313 <sub>7</sub>	18,99 <sub>3</sub>	68,0	27,92 <sub>3</sub> 13,96 <sub>2</sub>	8,47		57 77 89

Tabelle

Element	$Z$ $A_G$	$t$	$\rho_X$	Gitter, $R_G$ , $G_T$	$n_A$	Zelle, Parameter $a, b, c$ in Å
$\alpha$ - $W$	74 184,0	20° C	18,97	Kubisch $O_h^2$ $A 15$	8	$a = 5,03_{8 \pm 3}$
		$\beta$ - 25° C	19,24 <sub>9</sub>	Kub.-rz. $O_h^8$ $A 2$	2	$a = 3,158_{8 \pm 3}$
$X$	54 131,3	88° abs.T.	3,5 <sub>6</sub>	Kub.-flz. $O_h^5$ $A 1$	4	$a = 6,2_{4 \pm 3}$
$Y$	39 88,92	Zimmer- temperatur	4,34	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 3$	2	$a = 3,66_{3 \pm 3}$ $c = 5,8_{14 \pm 12}$ $\frac{c}{a} = 1,58_7$
$Zn$	30 65,38	25° C	7,128	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 3$	2	$a = 2,659_{5 \pm 1}$ $c = 4,936_{8 \pm 2}$ $\frac{c}{a} = 1,856_3$
		415° C	6,868			$a = 2,679_{2 \pm 5}$ $c = 5,048_{1 \pm 9}$ $\frac{c}{a} = 1,884_2$
$Zr$	40 91,22	Zimmer- temperatur	6,52 <sub>5</sub>	Hexagonal $D_{6h}^4$ $A 3$	2	$a = 3,22_{3 \pm 3}$ $c = 5,12_{3 \pm 5}$ $\frac{c}{a} = 1,58_9$
		867° C	6,39	Kub.-rz. $O_h^8$ $A 2$	2	$a = 3,6_{1 \pm 1}$



## II (Fortsetzung).

Abstände (Å)	$r_A$ (Å)	$A_R$ (Å) <sup>3</sup>	$P_D$ (%)	$V_E$ (Å) <sup>3</sup> $V_A$ (Å) <sup>3</sup>	$A_V$ in cm <sup>3</sup>	Bemerkungen ( $U_P$ )	Lit. Nr.
$d = 2,51_9$ $e = 2,81_6$ $f = 3,08_5$ $g = 4,36_3$	1,26 <sub>0</sub> [1,40 <sub>8</sub> ]	66,95 [73,95]	52,3 [57,8]	127,87 15,98	9,70	$U_P$ ( $\alpha$ — $\beta$ ): ca. 650° C	69
$d = 2,735_4$ $e = 3,158_6$	1,367 <sub>7</sub>	21,43 <sub>4</sub>	68,0	31,51 <sub>2</sub> 15,75 <sub>6</sub>	9,56		15 49 71 91
$d = 4,4_1$ $e = 6,2_4$	2,2 <sub>0</sub>	179,9	74,0	243 60,7	36,9		108
$d = 3,59_5$ $e = 3,66_3$ $f = 5,1_{33}$ $g = 5,8_{14}$	1,79 <sub>8</sub>	48,6 <sub>5</sub>	72,0	67,5 <sub>6</sub> 33,7 <sub>8</sub>	20,4 <sub>9</sub>		105
$d = 2,659_5$ $e = 2,907$ $f = 3,940$ $g = 4,936_8$	1,329 <sub>8</sub>	19,70	65,1 <sub>4</sub>	30,22 15,11	9,17 <sub>3</sub>		7 49 93 95 122
$d = 2,679_2$ $e = 2,960_3$ $f = 3,992_7$ $g = 5,048_1$	1,339 <sub>6</sub>	20,13 <sub>9</sub>	64,1 <sub>8</sub>	31,38 15,69	9,52		95
$d = 3,16_6$ $e = 3,22_3$ $f = 4,51_7$ $g = 5,12_3$	1,58 <sub>3</sub>	33,23	72,1	46,08 <sub>6</sub> 23,04	13,96 <sub>6</sub>		3
$d = 3,1_3$ $e = 3,6_1$	1,5 <sub>6</sub>	32,0	68,0	47,0 <sub>5</sub> 23,5	14,2 <sub>7</sub>		13

Tabelle

## Die Kristallgitterstruktur der chemischen

<b>1 H</b> <b><math>\Gamma_h</math></b>								
<b>3 Li</b> <b>A 2</b>	<b>4 Be</b> <b>A 3</b> <b><math>\Gamma_h</math></b>							
<b>11 Na</b> <b>A 2</b>	<b>12 Mg</b> <b>A 3</b>							
<b>19 K</b> <b>A 2</b>	<b>20 Ca</b> <b>A 1</b> <b><math>\Gamma'</math></b> <b>A 3</b>	<b>21 Sc</b>	<b>22 Ti</b> <b>A 3</b>	<b>23 V</b> <b>A 2</b>	<b>24 Cr</b> <b>A 2</b> <b>A 3</b> <b>A 12</b>	<b>25 Mn</b> <b>A 12</b> <b>A 13</b> <b>A 6</b>	<b>26 Fe</b> <b>A 2</b> <b>A 1</b>	<b>27 Co</b> <b>A 3</b> <b>A 1</b>
<b>37 Rb</b> <b>A 2</b>	<b>38 Sr</b> <b>A 1</b> <b>?</b>	<b>39 Y</b> <b>A 3</b>	<b>40 Zr</b> <b>A 3</b> <b>A 2</b>	<b>41 Nb</b> <b>A 2</b>	<b>42 Mo</b> <b>A 2</b>	<b>43 Ma</b>	<b>44 Ru</b> <b>A 3</b> <b>?</b>	<b>45 Rh</b> <b><math>\Gamma_c</math></b> <b>A 1</b>
<b>55 Cs</b> <b>A 2</b>	<b>56 Ba</b> <b>A 2</b> <b>?</b>	<b>57—71</b> Seltene Erden s. unten!	<b>72 Hf</b> <b>A 3</b> <b>?</b>	<b>73 Ta</b> <b>A 2'</b>	<b>74 W</b> <b>A 15</b> <b>A 2</b>	<b>75 Re</b> <b>A 3</b>	<b>76 Os</b> <b>A 3</b>	<b>77 Ir</b> <b>A 1</b>
<b>87?</b>	<b>88 Ra</b>	<b>89 Ac</b>	<b>90 Th</b> <b>A 1</b> <b>?</b>	<b>91 Pa</b>	<b>92 U</b> <b><math>\Gamma'_m</math></b> <b>A 2</b>			

## Seltene

<b>57 La</b> <b>A 3</b> <b>A 1</b>	<b>58 Ce</b> <b>A 3</b> <b>A 1</b>	<b>59 Pr</b> <b>A 3</b> <b>?</b>	<b>60 Nd</b> <b>A 3</b> <b>?</b>	<b>61 Il</b>	<b>62 Sm</b>	<b>63 Eu</b>
--	--	--	--	--------------	--------------	--------------

Bezeichnung der Kristallgitter { A-Typen-Symbole nach Tabelle I und bei nicht voll  
 Symbole:  $\Gamma_c$  kubisch,  $\Gamma_h$  hexagonal,  $\Gamma'_o$  rhombisch-  
 raumzentriert,  $\Gamma'_m$  monoklin-flächenzentriert,  $\Gamma_m$  monoklin.  
 ? Modifikation noch nicht röntgenogr. untersucht,

## III.

## Elemente und ihrer Modifikationen.

Nichtmetalle								2 He
			5 B $\Gamma_h?$	6 C A 4 A 9	7 N $\Gamma_c$ $\Gamma_h$	8 O $\Gamma_o'''$ $\Gamma_o''''?$ $\Gamma_h$	9 F	10 Ne A 1
			13 Al A 1	14 Si A 4	15 P $\Gamma?$ $\Gamma_c$ A 16 $\Gamma?$	16 S A 17 $\Gamma_m$ $\Gamma_m?$	17 Cl	18 Ar A 1
28 Ni A 3 A 1	29 Cu A 1	30 Zn A 3	31 Ga A 11	32 Ge A 4	33 As A 7	34 Se A 8 $\Gamma_m$ $\Gamma_m$	35 Br	36 Kr A 1
46 Pd A 1	47 Ag A 1	48 Cd A 3	49 In A 6	50 Sn A 4 A 5	51 Sb A 7	52 Te A 8	53 J A 14	54 X A 1
78 Pt A 1	79 Au A 1	80 Hg A 10	81 Tl A 3 A 1	82 Pb A 1	83 Bi A 7	84 Po	85 ?	86 Rn

## Erden.

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er A 3 ?	69 Tu	70 Yb	71 Cp
-------	-------	-------	-------	-------------------	-------	-------	-------

wertiger oder unvollständiger Strukturbestimmung die Translations-Gruppen-einseitig-flächenzentriert,  $\Gamma_o''$  rhombisch-allseitig-flächenzentriert,  $\Gamma_o'''$  rhombisch. Es bedeuten:  $\Gamma?$  röntgenogr. untersucht, Translations-Gruppe noch unbekannt, ? Modifikation wahrscheinlich existenzfähig.

Tabelle IV.

Atomraum und Packungsdichte einiger Elemente nach den Radienwerten  $r_G$  von V. M. Goldschmidt (Lit. Nr. 24, 26, 27, 33, 70).

Element bzw. dessen Modifikation	Atomradius $r_G$ in Å	Atomraum $A_R$ in (Å) <sup>3</sup>	Packungsdichte $P_D$ %
<b>As</b>	1,16	13,08	30,2
<b>Bi</b>	1,46	26,07	37,0
<b>Ga</b>	1,33	78,47	50,6
<b>J<sub>2</sub></b>	1,36	84,29	24,8
<b><math>\alpha</math>-N<sub>2</sub></b>	0,71	11,46	6,3
<b>Sb</b>	1,34	20,16	33,5
<b>Se-hexagonal</b>	1,13	18,13	22,5
<b>Te</b>	1,33	29,56	29,2

Tabelle V.

## Reinheitsangaben zu Tabelle II.

Element	Reinheitsangaben samt Literaturnummern
<i>Ag</i>	99,999% <i>Ag</i> (Lit. Nr. 49); 99,97% <i>Ag</i> (Lit. Nr. 62); 99,9% <i>Ag</i> , weniger als 0,1% <i>Cu</i> , Spur <i>Fe</i> (Lit. Nr. 110); 99,9% <i>Ag</i> (Lit. Nr. 91, 94, 95).
<i>Al</i>	99,971% <i>Al</i> und 0,016% <i>Fe</i> , 0,009% <i>Si</i> , 0,004% <i>Cu</i> (Lit. Nr. 49); 99,95% <i>Al</i> (Lit. Nr. 119); 99,6% <i>Al</i> (Lit. Nr. 94).
<i>Au</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 94, 96); 99,9% <i>Au</i> (Lit. Nr. 110).
<i>Ba</i>	99,9% <i>Ba</i> (Lit. Nr. 54).
<i>Be</i>	Spektroskopisch nur Spuren von <i>Ba</i> , <i>C</i> , <i>Fe</i> (Lit. Nr. 73, 76, 79, 80); 99,75% <i>Be</i> und 0,05% <i>C</i> , 0,01% <i>Fe</i> , 0,005% <i>N<sub>2</sub></i> , Spuren von <i>Al</i> , <i>Si</i> , kein <i>O<sub>2</sub></i> (Lit. Nr. 93).
<i>Bi</i>	99,995% <i>Bi</i> (Lit. Nr. 46); <i>Bi</i> mit 0,01% <i>S</i> , 0,010% <i>Ag</i> , 0,010% <i>Pb</i> , 0,008% <i>Fe</i> , 0,005% <i>Cu</i> , 0,003% <i>Sn</i> (Lit. Nr. 49).
<i>Ca</i>	99,9% <i>Ca</i> (Lit. Nr. 16, 29).
<i>Cd</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 49, 122); 99,98% <i>Cd</i> , Spuren von <i>Cu</i> , <i>Fe</i> (Lit. Nr. 47); 99,94% <i>Cd</i> und 0,057% <i>Zn</i> (Lit. Nr. 49).
<i>Ce</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 137); elektrolytisch abgeschieden (Lit. Nr. 106).
<i>Co</i>	Reines Kobalt von Kahlbaum (Lit. Nr. 129).
<i>Cr</i>	<i>Cr</i> mit 0,03% Oxyd, 0,004% <i>C</i> , in 10 g kein <i>Al</i> , <i>Fe</i> , <i>Pb</i> , <i>S</i> (Lit. Nr. 1, 101); elektrolytisch abgeschieden (Lit. Nr. 111, 112).
<i>Cu</i>	<i>Cu</i> mit 0,02% <i>Fe</i> , 0,009% <i>Bi</i> , 0,002% <i>Pb</i> , kein <i>Sn</i> , <i>Sb</i> , <i>As</i> (Lit. Nr. 86); 99,948% <i>Cu</i> , 0,040% <i>O<sub>2</sub></i> , 0,002% <i>Ni</i> , 0,003% <i>Fe</i> , 0,004% <i>As</i> , 0,001% <i>Pb</i> , 0,001% <i>Co</i> , Spuren von <i>Cs</i> , <i>Mg</i> , <i>Na</i> (Lit. Nr. 5); 99,98% <i>Cu</i> (Lit. Nr. 92); 99,9% <i>Cu</i> (Lit. Nr. 94).
<i>Fe</i>	Aus <i>Fe</i> ( <i>CO</i> ) <sub>5</sub> hergestellte reinste Präparate (Lit. Nr. 58); aus reinem Oxyd gewonnenes und im Vakuum ausgeglühtes Präparat und Elektrolyteisen (Lit. Nr. 4); <i>Fe</i> mit 0,010% <i>C</i> , 0,003% <i>P</i> , 0,003% <i>Si</i> , in 10 g nur Spuren von <i>O<sub>2</sub></i> und <i>S</i> (Lit. Nr. 1); 99,98% <i>Fe</i> (Lit. Nr. 94);



Tabelle V (Fortsetzung).

Element	Reinheitsangaben samt Literaturnummern
	<i>Fe</i> mit 0,007% <i>C</i> , 0,004% <i>Si</i> , 0,004% <i>S</i> , 0,004% <i>O</i> <sub>2</sub> , Spur <i>Mn</i> , sowie <i>Fe</i> mit 0,03% <i>Mn</i> , 0,01% <i>Si</i> , 0,005% <i>C</i> , 0,004% <i>P</i> , 0,003% <i>S</i> , 0,002% <i>O</i> <sub>2</sub> , 0,0004% <i>N</i> <sub>2</sub> und <i>Fe</i> mit 99,4% <i>Fe</i> (Lit. Nr. 49).
<i>Ga</i>	Verunreinigungen: 0,1—0,01% <i>Pb</i> , 0,1—0,01% <i>Zn</i> , Spuren von <i>Al</i> , <i>Cu</i> (Lit. Nr. 56).
<i>Ge</i>	Verunreinigungen: weniger als 0,1% <i>Cu</i> , 0,004% <i>Ca</i> , 0,001% <i>Pb</i> , sehr kleine Spuren von <i>Ag</i> , <i>As</i> , <i>C</i> , <i>Na</i> , kein <i>S</i> (Lit. Nr. 25).
<i>Hf</i>	Durch thermische Dissoziation des reinen Jodides hergestelltes reines Präparat (Lit. Nr. 3).
<i>Hg</i>	Reines mehrfach destilliertes Präparat (Lit. Nr. 63, 74).
<i>In</i>	Reines Elektrolyt-Indium (Lit. Nr. 17, 136); 99,94% <i>In</i> (Lit. Nr. 22).
<i>Ir</i>	99,8% <i>Ir</i> (Lit. Nr. 94).
<i>J</i> <sub>2</sub>	Reines Präparat (Lit. Nr. 36).
<i>K</i>	Reines Präparat (Lit. Nr. 100).
<i>La</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 137); elektrolytisch abgeschieden (Lit. Nr. 106).
<i>Mg</i>	Im Vakuum sublimiertes Material (Lit. Nr. 122); 99,9% <i>Mg</i> (Lit. Nr. 93); 99,987% <i>Mg</i> , 0,009% <i>Si</i> , Spur <i>Zn</i> , 0,004% <i>Fe</i> + <i>Al</i> (Lit. Nr. 49).
<i>Mn</i>	Besonders reines vakuumdestilliertes Präparat, Verunreinigungen weniger als 0,04% (Lit. Nr. 87, 88).
<i>Mo</i>	99,5% <i>Mo</i> (Lit. Nr. 49, 94).
<i>Nb</i>	Aus <i>NbCl<sub>5</sub></i> hergestelltes reines wasserstoffreies Präparat (Lit. Nr. 14, 82); spektroskopisch nur Spur <i>Sn</i> (Lit. 104); Verunreinigung maximal 0,2% <i>Ta</i> (Lit. Nr. 72, 78); <i>Nb</i> mit 0,93% <i>Sn</i> , 0,26% <i>Fe</i> (Lit. Nr. 38).
<i>Nd</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 137); elektrolytisch abgeschieden (Lit. Nr. 106).
<i>Ni</i>	Nickel mit nur Spuren von <i>Cu</i> , Elektrolyt-Nickel mit 0,043% <i>Fe</i> , 0,11% <i>Co</i> , Spuren von <i>Si</i> , <i>S</i> ; 99,99% <i>Ni</i> ; durch Reduktion von <i>NiCl<sub>2</sub></i> · 6 <i>H<sub>2</sub>O</i> hergestelltes Nickel mit 0,15% Erdalkalien u. Alkalien, 0,004% <i>Cu</i> , frei von <i>Fe</i> und <i>Co</i> (Lit. Nr. 49); Elektrolyt-Nickel und reines im Vakuum angelassenes Nickel (Lit. Nr. 10); reines durch Reduktion hergestelltes und entgastes Nickelpulver (Lit. Nr. 99); <i>Ni</i> mit Spuren von <i>Co</i> , <i>Si</i> (Lit. Nr. 48); 99,98% <i>Ni</i> (Lit. Nr. 92).
<i>Os</i>	99,8% <i>Os</i> (Lit. Nr. 93).
<i>Pb</i>	Verunreinigungen: 0,005% <i>Cu</i> , 0,003% <i>Fe</i> , 0,0009% <i>Bi</i> , kein <i>Sb</i> , <i>Sn</i> , <i>Zn</i> (Lit. Nr. 85); 99,9% <i>Pb</i> (Lit. Nr. 50, 94).
<i>Pd</i>	Reines gasfreies Präparat (Lit. Nr. 120); spektroskopisch rein (Lit. Nr. 94, 96); 99,9% <i>Pd</i> (Lit. Nr. 94).
<i>Pr</i>	99,4% <i>Pr</i> (Lit. Nr. 107).
<i>Pt</i>	Spektroskopisch rein (Lit. Nr. 94, 96); reines Präparat (Lit. Nr. 121); 99,9% <i>Pt</i> (Lit. Nr. 95).
<i>Re</i>	Reines Metallpulver im Vakuum bei 1400° C während 2 Stunden geglüht (Lit. Nr. 122).
<i>Rh</i>	Elektrolyt-Rhodium (Lit. Nr. 44); spektroskopisch rein (Lit. Nr. 94, 96).

Tabelle V (Fortsetzung).

Element	Reinheitsangaben samt Literaturnummern
<i>Ru</i>	99,9% <i>Ru</i> (Lit. Nr. 93).
<i>Sb</i>	Reines Präparat (Lit. Nr. 49, 50).
<i>Si</i>	<i>Si</i> mit Verunreinigungen: 0,100% $N_2$ , 0,027% <i>Fe</i> , 0,014% <i>Ca</i> , 0,008% <i>Al</i> , 0,004% <i>C</i> , 0,002% $O_2$ , Spur $H_2$ (Lit. Nr. 50, 75); 99,84% <i>Si</i> und 0,034% $O_2$ , 0,025% <i>C</i> , 0,020% <i>Fe</i> , 0,016% <i>Al</i> , 0,006% $N_2$ , 0,006% $H_2$ , 0,005% <i>Ca</i> , 0,001% <i>Mn</i> (Lit. Nr. 49).
<i>Sn</i>	99,995% <i>Sn</i> und 0,003% <i>Pb</i> , 0,002% <i>Fe</i> (Lit. Nr. 49); <i>Sn</i> mit Verunreinigungen: 0,001—0,01% (Lit. Nr. 122).
<i>Sr</i>	99,9% <i>Sr</i> (Lit. Nr. 53).
<i>Ta</i>	Aus $TaCl_5$ hergestelltes reines wasserstofffreies Tantal (Lit. Nr. 14, 83); im Vakuum bei 1100°C entgastes Präparat (Lit. Nr. 32); 99,9% <i>Ta</i> (Lit. Nr. 104).
<i>Th</i>	Aus reinem Chlorid durch Reduktion und aus Jodid durch thermische Zersetzung hergestellte reine Präparate (Lit. Nr. 15).
<i>Ti</i>	Durch Reduktion des Tetrachlorides gewonnenes und bei 1100°C im Vakuum entgastes Präparat (Lit. Nr. 32).
<i>Tl</i>	Reines Präparat (Lit. Nr. 98, 114).
<i>V</i>	100% <i>V</i> (Lit. Nr. 77); 99,5% <i>V</i> (Lit. Nr. 57); 98,5% <i>V</i> , Rest <i>Al</i> , <i>C</i> , <i>Fe</i> , <i>Si</i> (Lit. Nr. 89).
<i>W</i>	99,95% <i>W</i> , spektroskopisch Spuren von <i>Si</i> , <i>Mo</i> , <i>Fe</i> , <i>Cu</i> (Lit. Nr. 49); 99,9% <i>W</i> (Lit. Nr. 71, 91).
<i>Y</i>	Elektrolytisch abgeschieden, geringe Verunreinigung durch Oxyd (Lit. Nr. 105).
<i>Zn</i>	Zink mit nur 0,0004% <i>Pb</i> ; 99,936% <i>Zn</i> mit 0,05% <i>Pb</i> , 0,01% <i>Fe</i> , 0,001% <i>Cd</i> , 0,00005% <i>As</i> ; 99,982% <i>Zn</i> mit 0,010% <i>Pb</i> , 0,0056% <i>Fe</i> , 0,000025% <i>As</i> (Lit. Nr. 49); Elektrolyt-Zink, Verunreinigungen 0,01—0,1% (Lit. Nr. 122); 99,9% <i>Zn</i> (Lit. Nr. 93, 95).
<i>Zr</i>	Durch thermische Dissoziation des reinen Jodides dargestelltes reines Präparat (Lit. Nr. 3).

## Literatur.

- Adcock, F., [und Preston, G. D.], J. Iron Steel Inst. **124** (1931) 99—149.
- Arkel, A. E. van, Z. Kristallogr. **67** (1928) 235—238.
- Arkel, A. E. van, Z. physik. Chem. (A) **180** (1927) 100—104.
- Arkel, A. E. van, und Burgers, W. G., Z. Metallkde **23** (1931) 149—151.
- Barrett, Ch. S., und Kaiser, H. F., Physic. Rev. **37** (1931) 1696—1697.
- Bijl, A. J., und Kolkmeijer, N. H., Proc. Acad. Amsterdam **21** (1918) 501—504.
- Boas, W., Metallwirtsch. **11** (1932) 603—604.
- Borén, B., Ark. Kem. Mineral. Geol. **11** (1933) Nr. 10.
- Bradley, A. J., Philos. Mag. **48** (1924) 477—496.
- Bradley, A. J., und Jay, A. H., Proc. physic. Soc. London **44** (1932) 563—579.
- Bradley, A. J., und Thewlis, J., Proc. Roy. Soc. London **115** (1927) 456—471.
- Bredig, G., und Schwarz v. Bergkampff, E., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 172—176.

13. Burgers, W. G., *Z. anorg. allg. Chem.* **205** (1932) 81—86.
14. Burgers, W. G., und Basart, J. C. M., *Z. anorg. allg. Chem.* **216** (1934) 223—227.
15. Burgers, W. G., und Liempt, J. A. M. van, *Z. anorg. allg. Chem.* **193** (1930) 144—160.
16. Clark, G. L., King, A. J. und Hyde, J. F., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **14** (1928) 647—648.
17. Dwyer, F. P., und Mellor, D. P., *J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales* **66** (1932) 234—239.
18. Ehrenberg, W., *Z. Kristallogr.* **63** (1926) 320—321.
19. Esser, H., und Müller, G., *Arch. Eisenhüttenwes.* **7** (1933) 265—268.
20. Ewald, P. P., und Hermann, C., in *Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen*, 5. Aufl., II. Erg.-Bd., 2. Teil, S. 595—637, Berlin 1931.
21. Ewald, P. P., und Hermann, C., *Strukturbericht I. Z. Kristallogr.* **66ff.**
22. Frevel, L. K., und Ott, E., *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 228.
23. Frost, A. V., *J. Russ. phys. chem. Soc.* **62** (1930) 2235—2241.
24. Goldschmidt, V. M., *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII*, *Skrifter Akad. Oslo, I. Matem.-Naturvid. Kl.* (1926), Nr. 2.
25. Goldschmidt, V. M., *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII*, *Skrifter Akad. Oslo, I. Matem.-Naturvid. Kl.* (1927), Nr. 8.
26. Goldschmidt, V. M., *Fortschr. Mineral.* **15** (1931) 73—146.
27. Goldschmidt, V. M., *Kristallchemie*. In *Handwörterbuch d. Naturwissenschaften*, 2. Aufl., Bd. V; Jena 1934.
28. Graf, L., *Metallwirtsch.* **12** (1933) 649—653.
29. Graf, L., *Physik. Z.* **35** (1934) 551—557.
30. Hackspill, L., Stieber, A., und Hocart, R., *C. R. Acad. Sci. Paris* **193** (1931) 776—778.
31. Hackspill, L., Stieber, A., und Hocart, R., *C. R. Acad. Sci. Paris* **194** (1932) 140.
32. Hägg, G., *Z. physik. Chem. (B)* **11** (1931) 433—454.
33. Hägg, G., *Z. physik. Chem. (B)* **12** (1931) 33—56.
34. Halla, F., Bosch, F. X., und Mehl, E., *Z. physik. Chem. (B)* **11** (1931) 455 bis 463.
35. Halla, F., Mehl, E., und Bosch, F. X., *Z. physik. Chem. (B)* **12** (1931) 377 bis 386.
36. Harris, P. M., Mack jr., E., und Blake, F. C., *J. Amer. chem. Soc.* **50** (1928) 1583—1600.
37. Hassel, O., und Mark, H., *Z. Physik* **25** (1924) 317—337.
38. Hidnert, P., und Krider, H. S., *Bur. Standards J. Res.* **11** (1933) 279—284.
39. Hull, A. W., *Physic. Rev.* **18** (1921) 88—89.
40. Hultgren, R., Gingrich, N. S., und Warren, B. E., *J. chem. Physics* **3** (1935) 351—353.
41. Ireton, H. J. C., Blewett, J. P., und Allen, J. F., *Canad. J. Res.* **9** (1933) 415—418.
42. Jaeger, F. M., und Rosenbohm, E., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **51** (1932) 1—46.
43. Jaeger, F. M., und Rosenbohm, E., *Proc. Acad. Amsterdam* **34** (1931) 808 bis 822.
44. Jaeger, F. M., und Zanstra, J. E., *Proc. Acad. Amsterdam* **34** (1931) 15—32.

45. Jaeger, F. M., und Zanstra, J. E., *Proc. Acad. Amsterdam* **86** (1933) 636—644.
46. Jay, A. H., *Proc. Roy. Soc. London* **148** (1934) 465—472.
47. Jenkins, C. H. M., [und Preston, G. D.], *J. Inst. Metals* **45** (1931) 307—343.
48. Jesse, W. P., *Physics* **5** (1934) 147—149.
49. Jette, E. R., und Foote, F., *J. chem. Physics* **3** (1935) 605—616.
50. Jette, E. R., und Gebert, E. B., *J. chem. Physics* **1** (1933) 753—755.
51. Keesom, W. H., und Mooy, H. H., *Proc. Acad. Amsterdam* **33** (1930) 447—449.
52. Keesom, W. H., und Mooy, H. H., *Comm. Leiden* Nr. 209b.
53. King, A. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **15** (1929) 337—338.
54. King, A. J., und Clark, G. L., *J. Amer. chem. Soc.* **51** (1929) 1709—1711.
55. Klug, H. P., *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 128—135.
56. Laves, F., *Z. Kristallogr.* **84** (1933) 256—298.
57. Mathewson, C. H., Spire, E., und Samans, C. H., *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.* **19** (1931) 357—384.
58. Mayer, G., *Z. Kristallogr.* **70** (1929) 383—384.
59. McLennan, J. C., und McKay, R. W., *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III*, **24** (1930) 1—2.
60. McLennan, J. C., und Monkmann, R. J., *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III*, **23** (1930) 255—267.
61. McLennan, J. C., und Wilhelm, J. O., *Philos. Mag.* **3** (1927) 383—389.
62. Megaw, H. D., *Philos. Mag.* **14** (1932) 130—142.
63. Mehl, R. F., und Barrett, Ch. S., *Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ.* Nr. 225 (1929).
64. Meyer, K. H., und Go, Y., *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 1081—1093.
65. Natta, G., und Passerini, L., *Nature (London)* **125** (1930) 707.
66. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **80** (1931) 103—131.
67. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 395—422.
68. Neuburger, M. C., *Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie.* Stuttgart 1936.
69. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **85** (1933) 232—238.
70. Neuburger, M. C., *Kristallchemie der anorganischen Verbindungen.* Stuttgart 1933.
71. Neuburger, M. C., *Z. anorg. allg. Chem.* **217** (1934) 154—156.
72. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **78** (1931) 164—167.
73. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **85** (1933) 325—328.
74. Neuburger, M. C., *Z. anorg. allg. Chem.* **212** (1933) 40—44.
75. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 313—314.
76. Neuburger, M. C., *Z. Elektrochem.* **38** (1932) 631—632.
77. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **93** (1936).
78. Neuburger, M. C., *Z. anorg. allg. Chem.* **197** (1931) 219—223.
79. Neuburger, M. C., *Z. physik. Chem. (B)* **17** (1932) 285—292.
80. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 474.
81. Neuburger, M. C., *Z. Elektrochem.* **41** (1935) 790.
82. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 158.
83. Neuburger, M. C., *Z. Kristallogr.* **93** (1936).
84. Neuburger, M. C., und Schiebold, E., *Röntgenographie der metallischen Kristallarten, Teilband I: Elemente.* In W. Guertler, *Handbuch der Metallographie.* Berlin 1936.



85. Obinata, I., und Schmid, E., Metallwirtsch. **12** (1933) 101—103.
86. Obinata, I., und Wassermann, G., Naturwiss. **21** (1933) 382—385.
87. Öhman, E., Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 81—110.
88. Öhman, E., Metallwirtsch. **9** (1930) 825—827.
89. Ôsawa, A., und Ôya, M., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **19** (1930) 95—108.
90. Ott, H., Ann. Physik **85** (1928) 81—109.
91. Owen, E. A., und Iball, J., Philos. Mag. **13** (1932) 1020—1028.
92. Owen, E. A., und Pickup, L., Z. Kristallogr. **88** (1934) 116—121.
93. Owen, E. A., Pickup, L., und Roberts, I. O., Z. Kristallogr. **91** (1935) 70 bis 76.
94. Owen, E. A., und Yates, E. L., Philos. Mag. **15** (1933) 472—488.
95. Owen, E. A., und Yates, E. L., Philos. Mag. **17** (1934) 113—131.
96. Owen, E. A., und Yates, E. L., Philos. Mag. **16** (1933) 606—610.
97. Parravano, N., und Caglioti, V., Gazz. chim. Ital. **60** (1930) 923—933.
98. Persson, E., und Westgren, A., Z. physik. Chem. **136** (1928) 208—214.
99. Phragmén, G., J. Iron Steel Inst. **123** (1931) 465—477.
100. Posnjak, E., J. physik. Chem. **32** (1928) 354—359.
101. Preston, G. D., Philos. Mag. **13** (1932) 419—425.
102. Preston, G. D., Philos. Mag. **5** (1928) 1198—1206.
103. Preston, G. D., Philos. Mag. **5** (1928) 1207—1225.
104. Quill, L. L., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 257—272.
105. Quill, L. L., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 59—64.
106. Quill, L. L., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 273—284.
107. Rossi, A., Rend. Accad. Lincei **15** (1932) 298—300.
108. Ruhemann, B., und Simon, F., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 389—413.
109. Ruhemann, M., Z. Physik **76** (1932) 368—385.
110. Sachs, G., und Weerts, J., Z. Physik **60** (1930) 481—490.
111. Sasaki, K., und Sekito, S., J. Soc. chem. Ind. Japan **33** (1930) 482—485.
112. Sasaki, K., und Sekito, S., Trans. Amer. electrochem. Soc. **59** (1931) 437 bis 444.
113. Sekito, S., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **16** (1927) 545—553.
114. Sekito, S., Z. Kristallogr. **74** (1930) 189—201.
115. Simon, F., und Simson, Cl. v., Z. Physik **25** (1924) 160—164.
116. Simon, F., und Vohsen, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 165—187.
117. Smedt, J. de, Keesom, W. H., und Mooy, H. H., Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 255—257.
118. Smedt, J. de, Keesom, W. H., und Mooy, H. H., Comm. Leiden 203e.
119. Stenzel, W., und Weerts, J., Metallwirtsch. **12** (1933) 353—357.
120. Stenzel, W., und Weerts, J., Festschrift der Platinschmelze G. Siebert in Hanau, S. 288—299; 1931.
121. Stenzel, W., und Weerts, J., Festschrift der Platinschmelze G. Siebert in Hanau, S. 300—308; 1931.
122. Stenzel, W., und Weerts, J., Z. Kristallogr. **84** (1932) 20—44.
123. Thomson, G. P., Nature (London) **123** (1929) 912.
124. Thomson, G. P., Proc. Roy. Soc. London **125** (1929) 358.
125. Vegard, L., Z. Physik **58** (1929) 497—510.
126. Vegard, L., Avhandl. Norske Videnskaps Akad. Oslo, I. Matem.-Naturvid. Kl. Jg. 1929; Nr. 11.

127. Vegard, L., Z. Physik **79** (1932) 471—491.
128. Warren, B. E., und Burwell, J. T., J. chem. Physics **3** (1935) 6—8.
129. Wassermann, G., Privatmitteilung vom 13. Mai 1932.
130. Westgren, A., und Phragmén, G., Z. Physik **83** (1925) 777—788.
131. Wever, F., und Möller, H., Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschung **15** (1933) 59—69.
132. Wiest, P., Z. Physik **81** (1933) 121—128.
133. Willott, W. H., und Evans, E. J., Philos. Mag. **18** (1934) 114—128.
134. Wilson, Th. A., Physics **4** (1933) 148—152.
135. Zintl, E., und Neumayr, S., Z. Elektrochem. **39** (1933) 84—86.
136. Zintl, E., und Neumayr, S., Z. Elektrochem. **39** (1933) 81—84.
137. Audrieth, L. F., Metallwirtsch. **14** (1935) 3—5.
138. Schulze, A., Physik. Z. **86** (1935) 595—598.
139. Vegard, L., Nature **136** (1935) 720.
140. Vegard, L., und Kloster, A., Z. Kristallogr. **89** (1934) 560—574.

### Nachtrag.

Bezeichnungen wie in Tabelle II.

**Au** bei 475° C:

$\varrho_X = 18,85$	$a = 4,101_0 \pm_5 \text{ \AA}$	$d = 2,895_8 \text{ \AA}$	$e = 4,101_0 \text{ \AA}$
$r_A = 1,447_9 \text{ \AA}$	$A_R = 51,07_2 (\text{ \AA})^3$	$P_D = 74,0^0/0$	$V_E = 68,97_2 (\text{ \AA})^3$
$V_A = 17,24_3 (\text{ \AA})^3$	$A_V = 10,46_1 \text{ cm}^3$	Lit. Nr. 140.	

**Cu** bei 475° C:

$\varrho_X = 8,608$	$a = 3,651_{5 \pm 4} \text{ \AA}$	$d = 2,582 \text{ \AA}$	$e = 3,651_5 \text{ \AA}$
$r_A = 1,291 \text{ \AA}$	$A_R = 36,05_1 (\text{ \AA})^3$	$P_D = 74,0^0/0$	$V_E = 48,68_7 (\text{ \AA})^3$
$V_A = 12,17_2 (\text{ \AA})^3$	$A_V = 7,38_4 \text{ cm}^3$	Lit. Nr. 140.	

Wien, am 17. November 1935.

Eingegangen am 21. November 1935.

# Die Stabilisation kleiner Kristalle durch Hydratation der Kristalloberfläche.

Von E. Herlinger in Rehovoth-Palestine.

Nach J. Stranski<sup>1)</sup> und W. Kossel<sup>2)</sup> sind die Ablösungsarbeiten eines Ecken-, Kanten-, Oberflächenionenpaares eines heteropolaren Gitters merklich verschieden (Tab. I). Die Unterschiede überschreiten zum Teil erheblich den Unterschied zwischen elektrostatischer Gitterenergie und der Hydratationswärme (Tab. II).

Tabelle I. Abtrennungsarbeiten eines Ionenpaares vom Steinsalzkrystall nach J. Stranski (Z. physik. Chem. **136** (1928) 259).

$\delta$  = Gitterabstand

$e$  = Ionenladung.

1. Ionenpaar an der Würfecke	$2,498 \cdot \delta/e^2$
2. » » » Würfelkante	2,928
3. » » » Würfeloberfläche	3,039
» » » im Würfelinneren	3,400

Die Abtrennarbeiten 1, 2, 3 sind um 20%, 6% und 2% geringer als die Abtrennarbeit eines Ionenpaares aus dem Würfelinneren.

## Tabelle II. Gitterenergie und Hydratationswärme.

(Die Daten der ersten Gruppe beruhen auf Angaben von J. E. Mayer und L. Helmholz, Z. Physik **75** [1932] 49, die Daten der zweiten Gruppe beruhen auf Angaben von K. Fajans, Z. Kristallogr. **61** [1925] 48 und Landolt-Börnstein E 865.)

	in kcal/mol.							
	<i>NaF</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaBr</i>	<i>NaJ</i>	<i>KF</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>	<i>KJ</i>
Hydratationswärme	213	180	172	163	193	160	152	143
Gitterenergie	213,4	183,1	174,6	163,9	189,7	165,4	159,3	150,2
	<i>RbF</i>	<i>RbCl</i>	<i>RbBr</i>	<i>RbJ</i>	<i>CsF</i>	<i>CsCl</i>	<i>CsBr</i>	<i>CsJ</i>
Hydratationswärme	186	153	145	136	179	146	138	129
Gitterenergie	181,6	160,7	153,5	145,3	173,7	152,2	146,3	139,1
	<i>MgF<sub>2</sub></i>	<i>MgCl<sub>2</sub></i>	<i>MgBr<sub>2</sub></i>	<i>MgJ<sub>2</sub></i>	<i>CaF<sub>2</sub></i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>CaBr<sub>2</sub></i>	<i>CaJ<sub>2</sub></i>
Hydratationswärme	582	543	532	523	472	433	422	413
Gitterenergie	708	597	567	540	614	513	484	459

Man müßte demnach annehmen, daß in solchen Fällen, in denen die Hydratationsenergien beim Übergang vom Kristall in den gelösten Zustand frei werden (exotherme Prozesse), kleine Kristalle instabil sind, sobald sie vorwiegend aus Oberflächenbausteinen bestehen. Die mittlere

1) Z. physik. Chem. **136** (1928) 259.

2) Siehe Leipziger Vorträge 1928, 4.

Gitterenergie sinkt in solchen Fällen unter den Betrag der Hydratationswärme. Aus dem Verhältnis der Anzahl der Oberflächen-, Kanten- usw. Bausteine läßt sich leicht die kritische Mindestgröße eines solchen Kristalls berechnen. Die Tab. III bringt eine Übersicht für den Fall eines Kristallwürfels verschiedener Kantenlänge. In Tab. IV sind die ent-

Tabelle III. Übersicht der Anzahl der Ecken-, Kanten-, Oberflächenbausteine eines einfach kubischen Gitters, wenn der Kristall ein Würfel mit der Kantenlänge  $n$  ist.

Kanten- länge $n$	Ecken-	Kanten-	Oberflächen-	im      an der      im		
				Inneren	Oberfläche	Gesamten
		bausteine		vorhandene Bausteine		
1	8	—	—	—	8	8
2	8	12	6	1	26	27
3	8	24	24	8	56	64
4	8	36	54	27	98	125
5	8	48	96	64	152	216
6	8	60	150	125	218	343
7	8	72	216	216	296	512
8	8	84	294	343	386	729
9	8	96	384	512	488	1000
10	8	108	486	729	602	1331

Tabelle IV. Hydratationswärme und Gitterenergie.

Vorbemerkung: Berechnet man mittlere Gitterenergien durch einfache Addition und Mittelbildung auf Grund der Tab. I u. III bei extrem kleinen Kristallen, so erhält man deren Energieverlust gegenüber dem idealen Gitter bestimmt zu niedrig<sup>1)</sup>. Infolgedessen müssen mindestens diese Energieverluste durch die Differenz Gitterenergie—Hydratationswärme kompensiert werden, um stabile Kristalle zu erhalten. (Spalte 3.)

Kanten- länge	Baustein- anzahl	Minstdifferenz Gitterenergie — Hydratationswärme in % der Gitterenergie
1	8	20%
2	27	10
3	64	6
4	125	4
5	216	3
6	343	2½
7	512	2
8	729	1½
9	1000	1½
10	1331	1½

1) Im extrem kleinen Kristall kann der Einzelbeitrag des Bausteins aus dem unendlich großen Gitter eigentlich nur als obere Grenze angesehen werden. Eine genauere Berechnung ist indessen hier nicht nötig.



sprechenden kritischen Kristallgrößen für bestimmte Differenzen der mittleren Gitterenergie der Oberflächenbausteine — Hydratationswärme berechnet. Hierbei wird angenommen, daß die Stabilität des Gitters proportional dem Mittel der Bindearbeit der Bausteine an der Oberfläche absinkt.

Demnach müßte man mit relativ sehr großen Keimgrößen bei heteropolaren Gittern in wässriger Lösung rechnen. Und dementsprechend ist anzunehmen, daß spontaner Kristallzerfall bei sehr kleinen Kristallen die Regel sein müßte. Interessanterweise wirkt dem die teilweise Hydratation der Oberflächenbausteine entgegen. In Tab. V ist der Hydratationsgrad

Tabelle V.

Bausteinart	Hydratationsgrad	schon abgegebene	noch freiwerdende
		Hydratationsarbeit	
Oberflächen-	$\frac{1}{6}$	16,6%	83,4%
Kanten-	$\frac{1}{3}$	33,3	66,6
Ecken-	$\frac{1}{2}$	50	50

tationsgrad der verschiedenen Oberflächenbausteine zusammengestellt. Der Hydratationsgrad ist in der folgenden Weise ermittelt:

Im Gitter sind alle sechs Seiten des Elementarwürfels eines einfachen kubischen Gitters<sup>1)</sup> mit Nachbarbausteinen abgeschirmt, desgleichen in Lösung vom Lösungsmittel. Der Baustein in der Kristalloberfläche eines einfachen kubischen Gitters ist dementsprechend zu  $\frac{5}{6}$  abgeschirmt, zu  $\frac{1}{6}$  hydratisiert. Beim Kantenbaustein sind  $\frac{4}{6} = \frac{2}{3}$  abgeschirmt,  $\frac{1}{3}$  hydratisiert und schließlich ist der Eckenbaustein zur Hälfte abgeschirmt und zur Hälfte hydratisiert. Die Daten der Tab. zeigen, daß die Oberflächenbausteine bereits so stark hydratisiert sind, daß der verbleibende Rest an Hydratationsenergie nicht mehr ausreicht, die Abtrennungsarbeit vom Gitter zu decken. Diese Arbeit muß in allen Fällen im vollen Betrag in einer Etappe geleistet werden.

Danach wiederum ist es sehr unwahrscheinlich, daß heteropolare kleine Kristalle in wässriger Lösung aufgelöst werden. Je kleiner sie sind, um so größer ist ihr relativer Anteil an Ecken- und Kantenbausteinen. Am geringsten ist aber nach obigen Tabellen die Wahrscheinlichkeit für eine Ablösung eines Eckenbausteines, etwas wahrscheinlicher die

1) Zur Vereinfachung der Darstellung wurde nur das einfach kubische Gitter betrachtet, da bei Ionenpaaren in flächenzentriert kubischen Gittern die gleichen Zahlen resultieren.

eines Kantenbausteines und relativ am größten die eines Oberflächenbausteines. Somit stabilisiert die Hydratation der Ecken- und Kantenbausteine das Kristallgitter, wenn es unter eine bestimmte Größe durch Auflösung verkleinert wird.

Zunächst muß sich dies in einer Trachtänderung kleiner Kriställchen zu erkennen geben. Mit fortschreitender Auflösung müssen die Kristalle die Tendenz zeigen, hauptsächlich aus Kanten zu bestehen (siehe manche Ätzfiguren!). Weiterhin wird die Auflösung des Kristalls dieser Dimension ganz erheblich gehemmt. Man wird infolgedessen in wässrigen Lösungen oder verwandten Medien mit zwei Löslichkeiten zu rechnen haben. Einmal mit der normalen Löslichkeit, wie man sie am relativ großen Kristall beobachtet. Diese ist eine Löslichkeit, die bestimmt ist durch die Löslichkeit der Oberflächenbausteine. Dann wird eine vergleichsweise niedrige Löslichkeit kleiner Kristalle beobachtet, die bestimmt ist durch die Löslichkeit der hydratisierten Kantenbausteine.

Diese starke Löslichkeitsverminderung muß zu beobachtbaren Folgen führen. Ultramikroskopisch kleine Kristalle müssen im Gegensatz zur üblichen Anschauung extrem lange haltbar sein. Dann muß man beobachten können, daß der Auflösungsprozeß eines Kristalls ab einer bestimmten Kleinheit sprunghaft gehemmt wird.

Beide Erscheinungen sind beobachtet worden. In einer anderen Mitteilung wird über eine Arbeit von I. Traube und seinen Mitarbeitern berichtet. Traube und seine Mitarbeiter konnten beobachten, daß beim Lösen bestimmter Substanzen deutlich zwei Etappen des Lösungsprozesses auftreten. In der ersten Etappe brechen die makroskopisch sichtbaren Kristalle zu ultramikroskopischen Submikronen auf. Diese Submikronen konnten von Traube oft und einwandfrei an den verschiedensten Substanzen beobachtet werden. Es ist ihm und seinen Mitarbeitern sogar gelungen, dies durch Aufnahme eines ultramikroskopischen Kinofilms festzuhalten. Traube nimmt an, daß die Submikronenbildung ein allgemeiner Effekt des Lösungsprozesses sind. Interessanterweise konnte er bei der gleichen Untersuchung feststellen, daß diese Submikronen offensichtlich so stabil sind, daß sie lange Zeit nach dem Zerfall der makroskopischen Kristalle noch vorhanden sind und z. B. Kristallisationszentren beim Wiederkristallisieren zu bilden pflegen.

Dieses Erinnerungsvermögen beim Wiederkristallisieren einmal kristallisierter Substanzen ist ja eine allgemein bekannte Tatsache in der Technik. Ihre Deutung durch das Vorhandensein stabiler Submikronen von erheblich geringerer Löslichkeit als die des makroskopischen Kristalls

ermöglicht mühelos die gleichzeitige Ableitung bekannter Effekte bei den Entglasungsprozessen in der Glasindustrie.

Eine weitere wichtige Beobachtung bezüglich der Eigenschaften extrem kleiner Kristalle stammt ebenfalls von Traube und seinen Mitarbeitern. Sie konnten nämlich zeigen, daß diese Submikronen im Vergleich zu dem makroskopischen Kristall praktisch stabil bleiben, also eine so wesentlich größere Löslichkeitsverminderung haben müssen, so daß man diese Art Löslichkeit nicht mehr vergleichen kann mit der normalen Löslichkeit des makroskopischen Gitters.

Ich danke Herrn Prof. Bethe, Cornell University für wertvolle Anregungen, dem Academic Assistance Council für seine Hilfe herzlichst auch an dieser Stelle.

Daniel Sieff Research Institute Rehovoth-Palestine Juli 1935.

Eingegangen den 30. August 1935.

---

# Magnetic Anisotropy and Crystal Structure of Hexaethylbenzene, $C_6(C_2H_5)_6$ .

By Nripendralal Ganguli, M. Sc., Research Scholar,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

The crystal structure of hexaethylbenzene has recently been studied by Pal and Guha<sup>1</sup>). The crystal is triclinic, and its unit cell has the dimensions

$$\begin{array}{ll} a = 9.90 \text{ \AA} & \alpha = 58^\circ 5' \\ b = 9.84 & \beta = 103 \text{ } 54 \\ c = 6.40 & \gamma = 123 \text{ } 43 \end{array}$$

It contains one molecule of  $C_6(C_2H_5)_6$ . From the similarity of these cell dimensions to those of hexamethylbenzene  $C_6(CH_3)_6$ , which has been completely analysed by Mrs. Lonsdale<sup>2</sup>), and from other considerations, Pal and Guha suggest that the plane of the benzene ring in the molecule is nearly parallel to {001}.

The recent magne-crystallic studies by Krishnan and Banerjee<sup>3</sup>) on various organic crystals have emphasised the helpfulness of the magnetic data for X-ray structural analysis. We have therefore made some detailed measurements on the magnetic anisotropy of hexaethylbenzene, and the present paper deals with these measurements.

The crystal being triclinic, the magnetic determinations by themselves present some features of interest, apart from the usefulness of the results which they yield.

## 2. Magnetic Measurements and Results.

The method of measurement adopted is the same as that described by Krishnan and Banerjee in their recent papers. The crystal is suspended, with some suitable plane horizontal, in a uniform magnetic field. The orientation of the crystal in the field determines the directions of the magnetic axes in the horizontal plane; and the measurement of the maximum value of the couple tending to restore the crystal to the equilibrium orientation when the crystal is rotated from it, gives the

1) In course of publication in Z. Kristallogr.

2) Lonsdale, K., Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 494; Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 352.

3) Krishnan, K. S., and Banerjee, K., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **234** (1935) 265.



anisotropy, i. e., the difference between the maximum and minimum magnetic susceptibilities of the crystal in the horizontal plane. These measurements are repeated with different planes of the crystal horizontal. The results obtained are given in the following table. (The significance of columns 3 and 4 in the table will be made clear in the next section.)

The susceptibilities  $\chi$  refer to one gram molecule of  $C_6(C_2H_5)_6$ , and are expressed in the usual unit  $10^{-6}$  c. g. s. e. m. u.

Table I.

Mode of suspension	Orientation in the field	Inclination of X to horizontal plane $\theta$	$\Delta\chi$	
			Calculated	Observed
<i>c</i> ax. vert.	{010} at $51^\circ$ to field and {100} at $70^\circ$ to it	$33^\circ$	20	20
<i>a</i> " "	{010} at $72^\circ$ to field and {001} at a small angle to it	77	63	61
{001} pl. horiz.	Setting uncertain	$45\frac{1}{2}$	5	4
{010} " "	<i>a</i> ax. at $14^\circ$ to field and <i>c</i> ax. at $118^\circ$ to it	71	59	60
{100} " "	<i>c</i> ax. at $60^\circ$ to field	79	64	65
{110} " "	<i>c</i> ax. nearly normal to field	57	46	48
{011} " "	Intersection of {011} and {100} at $65^\circ$ to field	35	22	17
{111} " "	Intersection of {111} and {100} at $58^\circ$ to field	49	38	38

Except for the last two suspensions, and the one with {001} plane horizontal, the measurements have been repeated, and the settings and  $\Delta\chi$ 's have been checked. For three of the suspensions, owing to the imperfect development of some of the faces, sufficient observations could not be made to define the settings in the field uniquely. But the aggregate data recorded in the table are ample for the determination of the magnetic constants of the crystal.

### 3. The Magnetic Axes and Anisotropy.

In order to locate the magnetic axes it was found very convenient to use the stereographic projection. For any given crystal plane, the direction of maximum susceptibility in the plane is known from the data given in the table, since it is the direction that sets along the field when the

crystal is suspended with the particular plane horizontal. These directions are marked in the projection by the lines  $m$  (see Fig. 1).

It will be seen from the figure that all these lines  $m$  pass very close to a certain pole marked  $X$  in the figure. The magnetic axes for the planes  $\{011\}$  and  $\{\bar{1}11\}$  are slightly out, but since these planes were not well-developed, the measurements with them were not so accurate as the

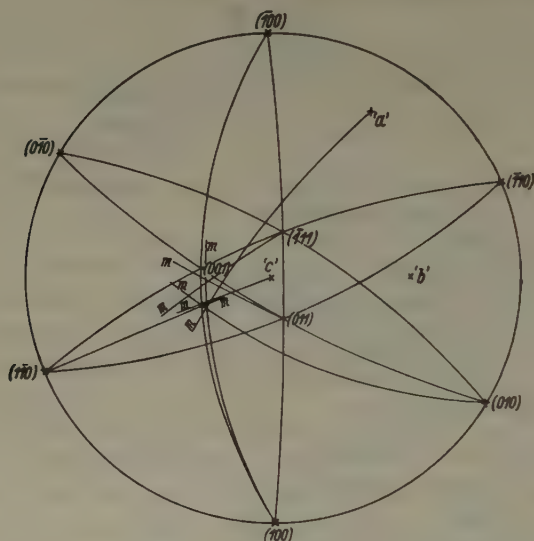


Fig. 1.

other measurements. The plane corresponding to this pole  $X$ , should plainly be a plane of approximate magnetic symmetry in the crystal, the susceptibility along the normal to this plane being numerically much greater than for directions in the plane. This plane does not coincide with any actual or possible face of the crystal. It is nearly parallel to the  $b$  axis, and is inclined at about  $15\frac{1}{2}^\circ$  to  $(001)$  and at  $79^\circ$  to  $(100)$ .

Let us denote the gram molecular susceptibility of the crystal along the axis of the magnetic symmetry by  $\chi_{||}$  and the two nearly equal susceptibilities in the plane of symmetry, viz.,  $X$ , by  $\chi_{\perp}$ . Since the inclinations  $\theta$  of the different faces to the plane  $X$  can be directly read from the figure, the value of  $\chi_{\perp} - \chi_{||}$  can be readily calculated from the observed  $\Delta\chi$ 's by using the relation

$$\chi_{\perp} - \chi_{||} = \Delta\chi / \sin^2 \theta.$$

For this calculation, faces making large angles  $\theta$  with  $X$  are more suitable,

since any uncertainty in the location of  $X$  will then have little influence on the results. We thus obtain

$$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 66.$$

For the different suspensions of the crystal described in column 1 in Table I, the inclinations  $\theta$  of the plane  $X$  to the horizontal plane are entered in column 3. In column 4 are entered the values of  $\Delta\chi$  calculated from the relation

$$\Delta\chi = 66 \sin^2 \theta,$$


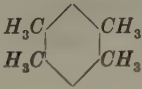
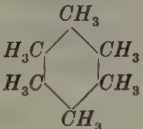
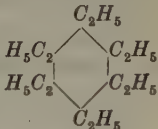
as against the observed values of  $\Delta\chi$  given in the next column.

Except for  $\{011\}$ , for which, as we have already mentioned, the measurements are not accurate, the agreement between the calculated and the observed values of  $\Delta\chi$  are very satisfactory, and it confirms (1) the presence of an axis of approximate magnetic symmetry for the crystal, and (2) the anisotropy assumed, viz., 66.

#### 4. Orientations of the Benzene Rings.

The magnetic data thus clearly point to the  $X$  plane, which is close to  $\{001\}$ , as the plane of the benzene rings of the molecule, the anisotropy of the molecule being the same as that of the crystal, namely  $K_{\perp} - K_{\parallel} = 66$ . The anisotropies for some similar molecules, taken from Krishnan and Banerjee's paper, are given in Table II for comparison.

Table II.

	Benzene	Durene	Hexamethylbenzene	Hexaethylbenzene
Molecule				
$K_{\perp} - K_{\parallel}$	54	59	62	66

The anisotropy of hexaethylbenzene is thus slightly higher than that of the corresponding methyl derivative, as we should expect.

#### 5. The Principal Susceptibilities.

The absolute value of the maximum susceptibility of the crystal in the plane normal to the  $c$  axis was measured by suspending the crystal with this axis vertical, and balancing it magnetically against a suitable dilute solution of  $NiCl_2$ . It was found to be equal to  $-0.63$  per c. c., which corresponds, taking the density of the crystal as 0.94, to  $-165$

per gram molecule. This should be practically equal to  $\chi_{\perp}$ , and we therefore obtain for the principal susceptibilities of the crystal

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel} &= -231 \\ \chi_{\perp} &= -165,\end{aligned}$$

whence the mean susceptibility

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) = -187.$$

The corresponding values for benzene and hexamethylbenzene are  $-55.3$  and  $-122.5$  respectively. Thus the increase of  $-65$  as we pass from hexamethylbenzene to hexaethylbenzene, is nearly the same as the increase from benzene to hexamethylbenzene, viz.,  $-67$ , as we should expect.

## 6. Summary.

An account is given of some magnetic measurements on single crystals of hexaethylbenzene. The crystals are triclinic with one molecule in the unit cell. It is found that two of the principal susceptibilities are nearly equal, and numerically much smaller than the third. The plane of approximate magnetic symmetry is almost in the  $[010]$  zone, inclined at about  $15\frac{1}{2}^{\circ}$  to  $(001)$  and at  $79^{\circ}$  to  $(100)$ . The benzene rings of the molecules should be nearly parallel to the above plane.

The principal susceptibility along the normal to this plane  $= -231 \cdot 10^{-6}$  per gram molecule and that for directions in the plane  $= -165 \cdot 10^{-6}$ .

In conclusion, I wish to express my very sincere thanks to Prof. K. S. Krishnan for suggesting the problem and for his continued help and interest throughout the progress of the work.

Received 9 September 1935.



## The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds II:

### 7-Methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenanthrene and 7-Methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene.

By John Iball, London.

#### Introduction.

One of the objects in determining the crystal structures of these two compounds was to estimate the molecular weights as accurately as possible in order to secure supplementary evidence of the number of carbon atoms in the molecule. The chemical investigations were rather inconclusive concerning the number of methyl groups in 7-methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenanthrene, and did not completely exclude the possibility of an additional methyl group in 7-methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene. The two compounds play an important part in the proof of the molecular structure of the oestrogenic hormones, oestrone, equilin and equilenin, to which they are fairly closely related<sup>1</sup>).

The measurement of the size of the unit cells and the crystal densities confirmed the theoretical molecular weights as will be seen by comparing the observed crystal densities with those calculated assuming the theoretical molecular weight. The structure of the parent hydrocarbon, 1:2-cyclopentenophenanthrene, having already been studied<sup>2</sup>) it was also hoped that the structures of these two derivatives could be determined in some detail by comparing the data obtained with that of the parent compound. However, although certain similarities appear between the structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene and of the dimethyl compound which help in interpreting the data obtained, there are considerable differences between the structures of the parent hydrocarbon and 7-methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene.

#### 7-Methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenanthrene.

This compound prepared from oestrone<sup>3</sup>) crystallises in very long tabular crystals. They are monoclinic, with the length of the crystals

1) Cohen, Cook, Hewett and Girard, *J. chem. Soc.* **1934**, 653. — Cohen, Cook and Hewett, *J. chem. Soc.* **1935**, 445.

2) Iball, *Z. Kristallogr.* (in the press).

3) Cohen, Cook and Hewett, *loc. cit.*

corresponding to the  $b$  axis. The only faces giving good reflections on the goniometer were  $\{001\}$  and  $\{100\}$

$$(001):(100) = 95.0^\circ.$$

X-ray measurements gave the following dimensions for the monoclinic unit cell:

$$\begin{aligned} a &= 8.75 \text{ \AA}, \\ b &= 6.21 \text{ \AA}, \quad \beta = 95.0^\circ, \\ c &= 28.02 \text{ \AA}; \end{aligned}$$

this cell contains 4 molecules of  $C_{20}H_{20}O$ .

Measured density = 1.188 ( $20^\circ$ ); calculated density = 1.197.

The halvings observed on the moving film photographs were as follows:

$$\begin{aligned} (h0l) &\text{ halved when } l \text{ is odd,} \\ (0k0) &\text{ halved when } k \text{ is odd,} \end{aligned}$$

the space group is therefore  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ .

The four molecules in the cell can thus be associated with the four asymmetric elements required by this space group.

In the course of determining the position and orientation of the molecules in the cell, the following assumptions are made as regards the shape and size of the molecular model, see Fig. 1. (1) The ring system is taken to be the same as in the parent compound<sup>1</sup>). (2) The two methyl groups at one end are assumed to be distant 1.54 Å from the carbon atom of the ring and the bonds joining them to the ring inclined to each other at approximately the tetrahedral angle in a plane perpendicular to the mean plane of the ring system. (3) The case of the methoxy group is much more difficult as the distance of carbon from oxygen when the atoms are joined by a single bond is rather uncertain. A simple compound containing such bonds is at present under investigation and it is hoped that its crystal structure will prove suitable for a detailed analysis to be made by the Fourier method. From this a direct measurement of the  $C-O$  distance should be possible. Robertson<sup>2</sup>) gives the distance carbon to oxygen when joined by a double bond in benzoquinone as 1.14 Å. The  $C=C$  distance is given as 1.32 Å and  $C-C$  as 1.50 Å. There will no doubt be a similar increase on changing from  $C=O$  to  $C-O$ , so we should expect the distance  $C-O$  to be approximately 1.30 Å. Therefore the methoxy group is assumed to be arranged as in Fig. 1, in the plane of the ring system and with the  $C-O$  distance 1.30 Å. The length of this model is then 11.7 Å and its width 3.66 Å.

1) Iball, loc. cit.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 406.

Table I. Observed intensities of reflection.

$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_\alpha$	Intensity	$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_\alpha$	Intensity
002	0.110	v. s.	1010	0.566	w.
004	0.220	s.	108	0.463	a.
006	0.330	m. s.	106	0.363	m.
008	0.440	m. s. +	104	0.272	m.
0010	0.550	m. s.	102	0.201	m. s.
0012	0.660	m. s. +	2016	0.973	w.
0014	0.770	s.	2014	0.871	a.
0016	0.880	v. w.	2012	0.772	a.
0018	0.990	w.	2010	0.675	v. v. w.
			208	0.584	w.
020	0.496	m. s.	206	0.497	m.
040	0.992	v. w.	204	0.429	v. w.
060	1.488	m.	202	0.376	v. s. +
			2026	1.449	m.
100	0.176	a.	2016	0.924	v. w.
200	0.352	v. s.	2014	0.825	m.
300	0.528	m.	2012	0.726	s. +
400	0.704	m.	2010	0.632	w.
500	0.880	a.	208	0.544	w.
600	1.056	a.	206	0.464	w.
700	1.232	v. v. w.	204	0.402	s.
			202	0.361	s.
011	0.254	w.	3022	1.355	m.
012	0.272	m. w.	3014	0.996	v. w.
013	0.305	v. v. w.	3012	0.875	w.
014	0.336	v. v. w.	3010	0.791	w.
015	0.376	v. v. w.	308	0.712	v. w.
016	0.421	m. +	306	0.640	v. w.
017	0.467	a.	304	0.586	a.
018	0.515	m. w.	302	0.545	a.
019	0.564	a.	3018	1.089	v. v. w.
0110	0.615	v. v. w.	3016	0.996	v. w.
0111	0.668	a.	3014	0.902	a.
0112	0.720	v. w.	3012	0.814	w.
0114	0.831	m. s.	3010	0.733	w.
0116	0.937	a.	308	0.662	w.
0118	1.042	a.	306	0.602	v. w.
0120	1.153	v. w.	304	0.556	w.
021	0.498	a.	302	0.532	m.
022	0.510	m. s. +	408	0.857	v. w.
023	0.525	w.	406	0.796	w.
024	0.546	a.	404	0.752	a.
025	0.572	m.	402	0.717	v. v. w.
026	0.603	a.			

Table I (continuation).

$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_{\alpha}$	Intensity	$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_{\alpha}$	Intensity
027	0.635	m. s. +	40 $\bar{2}$ 4	1.454	w.
028	0.672	a.	40 $\bar{1}$ 2	0.930	w.
029	0.710	v. w.	40 $\bar{1}$ 0	0.861	a.
0218	1.128	v. v. w.	40 $\bar{8}$	0.801	v. v. w.
0220	1.232	v. w.	40 $\bar{6}$	0.754	v. v. w.
047	1.070	m.	404	0.722	v. v. w.
			40 $\bar{2}$	0.704	w.
1020	1.238	v. v. w.	5010	1.070	m.
1018	1.018	v. w.	508	1.012	w.
1016	0.912	v. v. w.	50 $\bar{1}$ 4	1.128	w.
1014	0.803	a.	50 $\bar{1}$ 2	1.061	v. w.
1012	0.696	a.	50 $\bar{4}$	0.891	m.
1010	0.591	a.	50 $\bar{2}$	0.878	w.
108	0.488	m.	7012	1.438	v. w.
106	0.385	m. +	7010	1.383	v. w.
104	0.293	m.	70 $\bar{1}$ 6	1.461	m.
102	0.214	s.	704	1.236	v. w.
10 $\bar{1}$ 8	0.994	w.	70 $\bar{2}$	1.228	m.
10 $\bar{1}$ 6	0.885	w.			
10 $\bar{1}$ 4	0.779	w.			
10 $\bar{1}$ 2	0.672	w.			

v. s. = very strong; s. = strong; m. s. = medium strong; m. = medium; m. w. = medium weak; w. = weak; v. w. = very weak; v. v. w. = just visible; a. = absent.

An examination of the crystals with a polarizing microscope showed that they were negative in sign. The optic axial plane is (010) and the apparent optic axial angle is large.  $\beta$  is along  $b$  and  $\gamma$  inclined to the perpendicular to (001) at approximately  $18^\circ$ .

There is a certain similarity between the unit cell dimensions of this compound and those of 1:2-cyclopentenophenanthrene but the  $c$  axis of the former is increased. [In a comparison of the unit cells of these two compounds it must be remembered that in 1:2-cyclopentenophenanthrene the  $a$  axis is doubled.] Another striking similarity is the complete absence of any observable reflection from the plane (100) while the reflection from the (200) plane is very strong. This suggests that the molecules are packed in the unit cell in a manner rather similar to those in the unit cell of 1:2-cyclopentenophenanthrene. The increase in the length of the  $c$  axis is accounted for by the increased length of the molecule, the optical properties showing that the length of the molecule is inclined to the  $c$  axis at only a small angle.



The most reasonable arrangement of the molecules in the first instance is therefore to place the point  $O$  (Fig. 1) of one molecule at  $\frac{1}{4}00$  and the corresponding point of the molecule inverted about the centre of symmetry at  $-\frac{1}{4}00$ . (Origin at the centre of symmetry.) The other two molecules in the cell will then occupy positions at  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  and  $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . In accordance with the optical properties the length of the molecule

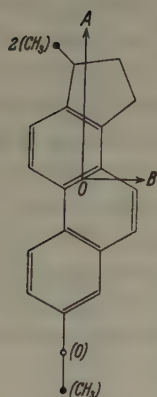


Fig. 1.

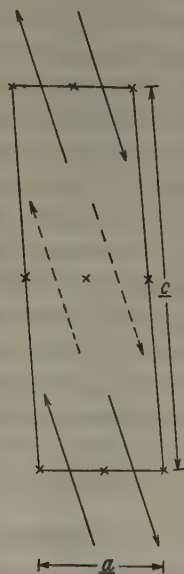


Fig. 2.

Fig. 2. Showing the projection of the unit cell on to the (010) plane. The arrows in broken line represent molecules at half a translation along the  $b$  axis ( $\times$  = centres of symmetry).

( $OA$ , Fig. 1) is placed in a direction  $18^\circ$  from the perpendicular to the (001) plane. The mean plane of the molecule is placed parallel to the  $b$  axis. The large intensity of reflection from the planes (202) and (200) suggests that the mean plane of the molecule is near to these planes. The (202) plane gives the strongest reflection observed so it is probable that the plane of the molecule is nearer to this than to (200). Fig. 2 shows the proposed arrangement.

While this arrangement explains certain intensities of reflection, other intensities show that it cannot be quite the correct one, the presence of a reflection of medium strength from the (300) plane for example and the weakness of that from the (402) plane. These discrepancies however

can be explained by displacing the molecules slightly away from  $\frac{1}{4}00$  along the  $a$  axis. The (402) plane has a comparatively small spacing and it would not require much displacement to weaken the reflection from this plane.

It will be seen that the structure proposed above allows for reasonable intermolecular distances, except that the mean plane of the molecule must be inclined to the  $b$  axis at a small angle. Along the  $a$  axis the distance between the nearest atoms in neighbouring molecules is approximately 4 Å. One has to incline the plane of the molecule at an angle of about  $20^\circ$  to the  $b$  axis to allow a distance of 3.6 Å between the two closest atoms (two aromatic atoms in this direction), of molecules at each end of the  $b$  axis. In the direction of the length of the molecule the minimum distance will be between atoms belonging to the molecules at  $\frac{1}{4}00$  and  $-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . In one case it will be the distance between the two pairs of methyl groups and in the other between the carbon atoms of the respective methoxy groups. With the above arrangement this distance is 4.6 Å. The presence of the hydrogen of the methyl groups at each end of the molecule explains this larger distance. These intermolecular distances are similar to those found in other compounds so that the above assumptions as to the shape, the size and the position of the molecules in the unit cell are consistent with the data available.

### 7-Methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene.

Crystals of this compound are tabular in shape, rather similar to those of the previous compound but the elongation is not so pronounced and the faces are not so well developed. The crystals are monoclinic with the  $b$  axis along the length of the crystal. Of the faces observed, {100} {001} and occasionally {201}, only the {001} gave good reflections on the goniometer. In describing the form of these crystals the convention adopted here is that used by Bernal and Crowfoot<sup>1</sup>), i. e. the flat face of the crystal is chosen as the  $c$  plane with the  $c$  axis slanting at the angle  $\beta$  to it.

The dimensions of the unit cell are as follows:

$$\begin{aligned} a &= 29.9 \text{ Å}, \\ b &= 5.68 \text{ Å}, & \beta &= 117.5^\circ \\ c &= 8.49 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Measured density = 1.274 ( $20^\circ$  C) giving 4 molecules of  $C_{18}H_{16}O$  per unit cell. Calculated density = 1.281.

<sup>1</sup>) J. chem. Soc. 1935, 93.

Table II. Observed intensities of reflection.

$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_{\alpha}$	Intensity	$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_{\alpha}$	Intensity
200	0.416	w.	803	0.507	v. w.
400	0.232	s.	4003	0.548	a.
600	0.348	v. w.	1203	0.599	m.
800	0.464	v. w.	1403	0.666	w.
1000	0.581	v. w.	1603	0.740	v. w.
1200	0.697	w.	1803	0.821	a.
1400	0.813	w.	2003	0.903	v. v. w.
1600	0.929	w.	2203	0.992	v. v. w.
1800	1.045	v. v. w.	2403	1.079	a.
			2603	1.195	w.
001	0.204	s.	2803	1.266	w.
002	0.408	m. w.	604	0.905	w.
003	0.612	v. v. w.	404	0.837	v. w.
004	0.816	v. v. w.	204	0.778	v. w.
			204	0.683	v. w.
020	0.542	m. w.	404	0.657	v. v. w.
			604	0.644	v. v. w.
2201	1.201	v. v. w.	804	0.646	m. s.
2001	1.100	v. v. w.	1004	0.666	w.
1801	1.002	w.	1204	0.698	m.
1601	0.902	a.	1404	0.745	v. v. w.
1401	0.804	v. v. w.	1604	0.802	v. v. w.
1201	0.706	v. v. w.	1804	0.863	v. w.
1001	0.607	a.	2004	0.934	v. w.
801	0.510	m. w.	2204	1.012	v. w.
601	0.415	m. w.	2404	1.089	v. w.
401	0.325	v. s.	2604	1.172	v. w.
201	0.244	v. w.	2804	1.258	v. w.
201	0.163	m. w.	605	1.081	v. w.
401	0.200	m.	1005	1.222	v. w.
601	0.270	v. v. w.	805	0.805	w. +
801	0.354	m.	1205	0.828	w.
1001	0.443	v. w.	1605	0.895	v. v. w.
1201	0.537	m. w.	806	0.970	v. w.
1401	0.632	a.	1006	0.962	v. w.
1601	0.728	v. w.			
1202	0.836	v. v. w.	110	0.277	s
1002	0.743	a.	210	0.294	w.
802	0.653	a.	310	0.323	m.
602	0.568	w.	410	0.356	m. w.
402	0.488	w. +	510	0.398	w.
202	0.418	w.	610	0.441	w.
202	0.327	m. +	710	0.488	w.
402	0.324	v. v. w.	810	0.538	a.

Table II (continuation).

$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_\alpha$	Intensity	$hkl$	$2 \sin \theta$ $Cu. K_\alpha$	Intensity
60 $\bar{2}$	0.348	a.	910	0.589	a.
80 $\bar{2}$	0.398	m. w.	1010	0.639	a.
100 $\bar{2}$	0.466	v. w.	1110	0.696	v. w.
120 $\bar{2}$	0.543	w.	1210	0.747	a.
140 $\bar{2}$	0.625	w.	1310	0.801	v. w.
160 $\bar{2}$	0.714	a.	1410	0.858	w. +
180 $\bar{2}$	0.807	v. v. w.	120	0.543	a.
803	0.813	v. v. w.	220	0.553	a.
203	0.595	a.	320	0.569	v. w.
20 $\bar{3}$	0.506	v. v. w.	420	0.589	a.
40 $\bar{3}$	0.487	v. v. w.	520	0.614	a.
60 $\bar{3}$	0.486	a.	620	0.644	w.

The halvings observed on the moving film photographs were:

( $h0l$ ) halved when  $h$  is odd,

( $0k0$ ) halved when  $k$  is odd.

The space group is therefore  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ .

The crystals are optically negative and the optic axial plane is (010), with the apparent optic axial angle fairly large.  $\beta$  is parallel to  $b$  and is inclined at  $34^\circ$  to the  $a$  axis in the acute angle between  $a$  and  $c$ .

There are certain differences in the data obtained for this compound from those of the two compounds already considered in this series which suggest a different arrangement of the molecules. The large flat face of the crystals of this compound contains the long axis ( $a$ ) of the unit cell which suggests that the molecules are inclined to this face at a smaller angle than is usual with this type of molecule.

The dimensions of the molecular model must be similar to those of the dimethyl compound with the two methyl groups removed (see Fig. 3). Its length will be 11.26 Å and its width 3.66 Å.

In attempting to determine the position of the molecules in the cell the following facts must be taken into consideration. The reflection from the (200) plane is very weak while that from the (400) plane is very strong. If the identical and inverted molecules are placed along the  $a$  axis so as almost to interleave the (200) plane most of the observed data can be explained. The two molecules cannot be situated along the  $c$  axis

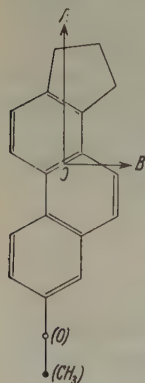


Fig. 3.



because of the strength of the reflection from the (001) plane. The presence of a weak reflection from the (200) plane shows that the interleaving is not so complete as in the case of the (100) plane of the previous compound. It seems probable that the identical molecule and the one inverted about the centre of symmetry are roughly in the positions  $\frac{1}{8}00$ ,  $-\frac{1}{8}00$ , the other two molecules in the cell being at  $\frac{5}{8}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{3}{8}\frac{1}{2}0$ . (Centre of symmetry as origin.) The presence of a reflection from the (200) plane shows that these positions are not exact. In addition this arrangement brings the ends of molecules in the positions  $-\frac{1}{8}00$  and  $\frac{1}{8}0-1$  much too close together. These facts suggest that the molecules, instead of being at  $\frac{1}{8}00$ ,  $-\frac{1}{8}00$ , are displaced along the  $a$  axis, away from the origin, a distance of about  $0.5 \text{ \AA}$  combined possibly with a tilt of the length of the molecules out of the (010) plane. In this way a distance of approximately  $4 \text{ \AA}$  can be obtained between the end atoms of the molecules at  $-\frac{1}{8}00$  and  $\frac{1}{8}0-1$ .

The optical data given above suggest that the length of the molecule is inclined to the  $a$  axis at about  $34^\circ$ . The plane of the molecule must be inclined at a fairly large angle to the  $b$  axis to allow sufficient distance between molecules at each end of the  $b$  axis.

Fig. 4 shows the arrangement of the molecules in the unit cell as viewed along the  $b$  axis. It will be seen that the plane of the molecules will be nearly parallel to the (401) plane which gives the strongest intensity of reflection observed on the moving film photographs.

I am indebted to Prof. J. W. Cook for providing me with some well formed crystals of these compounds. The greater part of the experimental work was carried out in the Physics Department of this hospital and I wish to thank Prof. J. M. Woodburn Morison and Dr. W. V. Mayneord for the facilities provided.

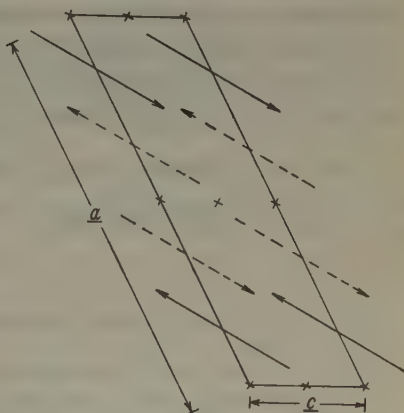


Fig. 4. Showing the projection of the unit cell on to the (010) plane. The arrows in broken line represent molecules at half a translation along the  $b$  axis. ( $\times$  = centres of symmetry.)

### Summary.

An account is given of an X-ray study of the crystal structure of two derivatives of 1:2-cyclopentenophenanthrene. The crystals of both

compounds were found to be monoclinic prismatic with the following unit cell dimensions etc.,

- (1) 7-Methoxy-3' : 3'-dimethyl-1 : 2-cyclopentenophenanthrene,  
 $a = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.0^\circ$ ;

4 molecules per unit cell; observed density = 1.188 (20° C); space group  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ .

Optical data: Sign (—); optic axial plane (010);  $\beta$  along  $b$ ;  $\gamma$  about  $18^\circ$  from perpendicular to (001).

- (2) 7-Methoxy-1 : 2-cyclopentenophenanthrene,  
 $a = 29.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.68 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.49 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.5^\circ$ ;

4 molecules per unit cell; observed density = 1.274 (20° C); space group  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ .

Optical data: Sign (—); optic axial plane (010);  $\beta$  along  $b$ ;  $\gamma$  about  $34^\circ$  from  $a$  axis in the acute angle between  $a$  and  $c$ .

Suggestions are put forward as to the arrangement of the molecules in the case of each compound on the basis of the unit cell-dimensions, the optical data and the intensity of reflection from various planes.

The Cancer Hospital (Free), London, S. W. 3.

Received 1 November 1935.

---

# Disthen (Cyanit) von Prilepec im Selečka-Gebirge.

Von Ljudevit Barić in Zagreb.

## Inhaltsübersicht, zugleich Zusammenfassung.

	Seite
1. Einleitung. . . . .	57
2. Beschreibung des Materials. . . . .	60
3. Goniometrische Untersuchungen. . . . .	61
a) Einfache Kristalle S. 63 — b) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwilling- achse $\perp$ (100) S. 64 — c) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse [010] S. 65 — d) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse $\perp \frac{[010]}{(100)}$ S. 67 — e) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ S. 67.	
4. Statistische Angaben. . . . .	68
5. Bestimmung der Lage der Indikatrixelemente zu den geometrischen Ele- menten des Disthens. . . . .	69
a) Präparate nach (100) S. 70 — b) Präparate nach (010) S. 72 — c) Prä- parate, deren Schliffebene der Symmetrieebene $NmNp$ der Indikatrix fast parallel ist S. 74 — d) Ein fast parallel der Symmetrieebene $NgNp$ der Indikatrix hergestelltes Präparat S. 75 — e) Diagramm der Lage der wichtigsten geometrischen Elemente des Disthens in bezug auf die Indi- katrixachsen $Ng$ , $Nm$ und $Np$ S. 75.	
6. Die Brechungsindices des Disthens. . . . .	76
7. Der Achsenwinkel und das optische Symbol des Disthens. . . . .	78
8. Die Doppelbrechung des Disthens. . . . .	79
9. Bestimmung der Auslöschungsschiefen. . . . .	81
10. Pleochroismus. . . . .	82
11. Die Untersuchung der Zwillingsgesetze des Disthens nach der Fedorow- Methode. . . . .	82
a) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse $\perp$ (100) S. 83 — b) Zwi- llinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse [010] S. 83 — c) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse $\perp \frac{[010]}{(100)}$ S. 84 — d) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ S. 84 — e) Unrichtigkeit der Annahme des Zwillingsgesetzes nach $\perp (308)$ S. 85 — f) Mehrfache Zwillinge S. 87 — g) Die Unterscheidung der Zwillingsgesetze des Disthens S. 89.	
12. Die gesetzmäßige Verwachsung des Disthens und des Staurolithes. . . . .	89
13. Die chemische Zusammensetzung des Disthens von Prilepec. . . . .	90
Literaturverzeichnis. . . . .	90

## 1. Einleitung.

Der Disthen gehört zu den Mineralien, deren Untersuchung mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden war und deren Eigenschaften öfters unrichtig bestimmt wurden.

Für goniometrische Untersuchungen geeignete, gut entwickelte Flächen — ausgenommen jene, welche der Zone {001} angehören — findet man an Disthenkristallen sehr selten, und nur M. Bauer (1, 2, 3) bzw. G. von Rath (4, 5, 7) konnten

die Achsenelemente des Disthens bestimmen. In der ersten Auflage seiner »Elemente der Mineralogie« (8, S. 312) faßt ihn C. Naumann noch als monoklin auf. Indessen kann man ihn, auch ohne Kenntnis der Achsenelemente, schon im Hinblick auf seine optischen Eigenschaften (z. B. auf Grund der Auslöschungsschiefen auf verschiedenen Flächen) nicht als monoklin im Sinne C. Naumanns betrachten. Die Zugehörigkeit des Disthens zur triklinen Syngonie bestätigen die Ätzfiguren (9 und 10); auch in seinen Lauediagrammen (11, Tafel III, Fig. 1 und 2, dann 12, Fig. 14 und 15) findet man keinerlei Symmetriebeziehungen, welche die Diagramme der monoklinen Kristalle charakterisieren würden.

Als erster bestimmte D. Brewster (13) den optischen Achsenwinkel des Disthens mit  $+81^{\circ}48'$ . Nach ihm ist Disthen also optisch positiv, die spitze Bisektrix  $Ng$  steht senkrecht auf  $m(100)$ . Diese Angaben Brewsters finden sich in der älteren Literatur (vergleiche z. B. 14, S. 275). Außer Beer und Plücker, welche in ihrer Arbeit (15, S. 57) den Charakter der Doppelbrechung nicht bestimmen, indessen der Hoffnung Ausdruck geben, durch spätere Untersuchungen Brewsters Angabe bestätigen zu können, stellen alle späteren Forscher übereinstimmend fest, daß Disthen optisch negativ sei.

Der Winkel  $\alpha$  der kristallographischen Achsen weicht beim Disthen nur wenig von  $90^{\circ}$  ab; er beträgt nach Rath (7, S. 21)  $90^{\circ}54'$ . Aus diesem Grunde führen verschiedene Autoren die Auslöschungsrichtung auf der Fläche  $m(100)$  verschieden an. Die Auslöschungsschiefe zur Achse  $[001]$  beträgt ungefähr  $30^{\circ}$ . Die erwähnte Auslöschungsrichtung, welche beim Disthen zugleich der Spur der Ebene der optischen Achsen entspricht, verläuft nach der Meinung einiger Autoren durch den spitzen Winkel der Achsen  $[010]$  und  $[001]$ , während andere sie im Gegenteil durch den stumpfen Winkel der beiden erwähnten Achsen gelegt denken. Nach M. Bauer (1, S. 294—295), dessen zahlreiche Beobachtungsergebnisse zeigten, daß die Ebene der optischen Achsen auf  $m(100)$  immer durch den scharfen Winkel der Achsen  $[010]$  und  $[001]$  geht, dürfte Des Cloizeaux als erster (16, S. 186 und Fig. 85a,  $\beta$ ,  $\gamma$  auf der Tafel XV) die Lage der Ebene der optischen Achsen unrichtig angegeben haben. Seine Angaben wurden dann von anderen Autoren übernommen. In der ersten Auflage der »Mikroskopischen Physiographie« (17, Fig. 400 auf S. 347) von H. Rosenbusch findet sich auch eine Figur mit unrichtiger Lage der Ebene der optischen Achsen. In der zweiten Auflage dieses Werkes (17a, Fig. 175 auf S. 554), welche nach Bauers Untersuchungen erschienen ist, wurde die Lage der Ebene der optischen Achsen bereits richtig angegeben. In der dritten Auflage (17b, S. 682—685) sind die Ergebnisse der Untersuchungen E. Wülfings, welche Bauers Angabe über die Lage der Ebene der optischen Achsen bestätigen, veröffentlicht worden.

Die optischen Eigenschaften des Disthens untersuchte bis heute am weitgehendsten — obwohl immer noch unvollständig — E. Wülfing; die von ihm angegebenen Werte findet man auch in der neuesten Ausgabe der »Mikroskopischen Physiographie« (17c, S. 695—700). Von den drei Brechungsindizes bestimmte er zwei und zwar  $Ng$  und  $Nm$  (im  $Na$ -Licht). Er berechnete daraus und aus dem bekannten optischen Achsenwinkel  $Np$ . Vergleicht man nun den von Wülfing angegebenen Wert der Doppelbrechung  $Ng-Np$  mit den Angaben von A. Michel-Lévy und A. Lacroix (18), sowie E. Taubert (19), so findet man, daß die von Wülfing angegebene Größe  $Ng-Np$  merklich kleiner ist. Außerdem würde sich aus Wülfings Werten für  $Ng-Nm$  und  $Nm-Np$  ergeben, daß Disthen optisch positiv ist. Aus meinen späteren Folgerungen geht hervor, daß diese Widersprüche



nur scheinbar sind und sich aus der unrichtigen Berechnung Wülfings, welche für  $Np$  einen zu hohen und für  $Ng-Np$  daher einen zu geringen Wert ergab, erklären.

Interessant sind die mannigfaltigen Zwillingsbildungen des Disthens. M. Bauer (1, S. 316—319) konnte als erster das Zwillingsgesetz der Kreuzzwillinge bestimmen; Zwillingsachse ist nach ihm  $\perp$  (121). Weil Bauers Messungen — wie er selbst (1, S. 317) sagt — mit starken Fehlern behaftet waren und weil zwei Kristalle (1, S. 318) wesentlich verschiedene Daten ergaben, dürften viele Mineralogen dieses Gesetz als nicht genügend begründet ansehen und erwähnen es daher in ihren Werken (siehe zum Beispiel 20, S. 350; 21, S. 430; 22, S. 237) nicht. Andere geben an, daß bei Disthen auch Kreuzzwillinge vorkommen (23, S. 500; 24, S. 72), ohne das Zwillingsgesetz anzuführen. In der »Mikroskopischen Physiographie« von H. Rosenbusch (17a, S. 553; 17c, S. 695) wird stets für dieses Gesetz das Symbol (212) angegeben.

Zwillinge nach dem Gesetz  $\perp$  (001) erwähnen gleichzeitig M. Bauer (1, S. 312), G. von Rath (4, S. 67; 5, S. 8) und P. Groth (25, S. 184). Rath führt außerdem als erster das Zwillingsgesetz  $\perp$  (308) an, schlägt jedoch vor (5, S. 10), man solle die Lamellen nach dem eben erwähnten Gesetze (nicht allein wegen ihres nicht einfachen kristallonomischen Symbols, sondern vornehmlich deswegen, weil sie mit den Lamellen nach dem Gesetze  $\perp$  (001) stets gemeinsam vorkommen) eingehender studieren. Später gab auch M. Bauer (2, S. 251) an, das System der Lamellen nach (308) beobachtet zu haben, jedoch so undeutlich, daß ihm deren Existenz fraglich erschien. Soviel ich aus der mir zugänglichen Literatur entnehmen kann, wurden die Lamellen sonst nur noch von Lacroix (26, S. 66 und 67) beobachtet. Später folgte indessen O. Mügge (27) aus seinen Untersuchungen, daß Zwillinge nach den Gesetzen  $\perp$  (001) und  $\perp$  (308) nicht bestehen, und führt an, dies mit Sicherheit aus den optischen Untersuchungen folgern zu können (27, S. 84).

Wie ersichtlich, sind die Ergebnisse der an Disthen ausgeführten Untersuchungen oft widersprechend. Diese Tatsache, sowie die Unvollständigkeit der Untersuchungen hebt das Interesse für weitere Untersuchungen des Disthens wesentlich. Ich entschloß mich daher, das im Besitze des mineralogisch-petrographischen Museums zu Zagreb befindliche reiche Material zu untersuchen. Dieses Material ist größtenteils in der Nähe des etwa  $7\frac{1}{2}$  Kilometer (Luftlinie) südöstlich von der Stadt Prilep in Südserbien entfernten Klosters Prilepec gesammelt worden. Erstmalig hat hier im Jahre 1926 Professor Fran Tučan (28) reiches Material gefunden. In den Jahren 1930 und 1934 konnte der Verfasser in Zusammenarbeit mit Professor Tučan die Disthensammlung des mineralogisch-petrographischen Museums zu Zagreb derart vervollkommen, daß sie nun wohl eine der schönsten der Erde ist.

Dieser Fundort ist nicht unbekannt. Über den Disthen von Prilepec berichtete bereits N. Nikolov (29). Auch von Kossmat (30, S. 68) wurde der genannte Fundort erwähnt. Muscovitglimmerschiefer, in welchen Granat und Disthen vorkommen, breiten sich von Prilepec, welches auf dem westlichen Abhange des Selečka-Gebirges liegt, über den Kamm dieses Gebirges auf seine östliche Seite bis zum Dorfe Kokre aus. In der Richtung vom Kloster Prilepec zu Dve Stene weisen die Gesteine bis zu Čestak unter Paničište Granat und Disthen auf. Weiter von Čestak zu Dve Stene findet man Gneise ohne die angeführten Minerale. Unter denselben

Umständen kommt der Disthen auch bei dem Dorfe Selce (siehe darüber auch 30, S. 68) vor, welches sich unter dem Selečkagebirge etwa drei Kilometer südöstlich von Prilep befindet. Im Selečkagebirge findet man Disthen und Granat in Muscovitglimmerschiefern auch auf dem Gipfel Babin Prisoj in der Richtung von Makovo über Đurov Gaz zu Brnik. Auf diesem Wege, unweit von Đurov Gaz auf dem rechten Ufer der Dloboka, wurde auch ein Stück mit grünlich gefärbten tafeligen Disthenkristallen gefunden. Die Disthentafeln befinden sich hier zusammen mit Muscovit im Quarzitmaterial.

Ein weiterer schöner Fundort des Disthens — obwohl nicht so ergiebig wie jener bei Prilepec — ist in der Nähe des Dorfes Prisat, welches etwa 11 Kilometer entfernt NNE von Prilep liegt. Auch hier kommen Disthen und Granat in Muscovitglimmerschiefern und Quarziten vor.

Mit dem Disthen findet man in allen genannten Fundorten Quarz, Granat, Amphibol und Staurolith; N. Nikolov (29, S. 1) erwähnt bei Prilepec auch Magnetit und Turmalin.

In der etwa 3 Kilometer nordwestlich von Prilep entfernten alten Burg »Markovi Kuli« hat man Glimmerschiefer mit Granat und Disthen gefunden.

Das vom Selečkagebirge durch den Fluß Crna getrennte Kajmakčalanmassiv ist ersterem petrographisch ähnlich. Auf der aus Bitolj auf den höchsten Gipfel (2521 m) dieses Massives führenden Straße kommen beim zweiundvierzigsten Kilometer auch granat- und disthenführende Glimmerschiefer vor.

Der größte und der schönste von allen genannten Fundorten des Disthens ist jener bei Prilepec. Bei meinen Untersuchungen bediente ich mich meist des Materials aus diesem Fundorte.

An dieser Stelle sei es mir erlaubt, Herrn Prof. W. W. Nikitin, dem Vorstand des mineralogischen Institutes der Universität Ljubljana, meinen innigsten Dank für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes sowie für seine liebenswürdigen Vorschläge betreffend dessen Vervollkommnung auszusprechen.

## 2. Beschreibung des Materials.

Die Disthen- und Granatkristalle von Prilepec fallen leicht aus den bröckligen Muscovitglimmerschiefern; man findet daher ihre Kristalle verstreut liegen. Die Kristalle des Disthens sind meistens bläulichgrau oder dunkelgrau bis schwarz gefärbt und durchscheinend bis undurchsichtig. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, ist ihre graue bis schwarze Färbung auf die eingeschlossene kohlige Substanz zurückzuführen. Diese ist gewöhnlich ungleichmäßig im Mineral verteilt: stellenweise finden sich im Mineral fetzenförmige Anhäufungen, während andere Partien desselben Mineralstückes ganz rein sind. Vollkommen durchsichtige Kristalle des Disthens kommen bei Prilepec ziemlich selten vor und sind dann meist schön blau gefärbt; seltener sind sie farblos und wasserklar. Man findet auch ungleichmäßig gefärbte Exemplare, in welchen farblose Partien mit blau gefärbten Bändern abwechseln.

Von Einschlüssen ist schon makroskopisch dunkelroter Granat sichtbar. Einzelne Granatkörner stellen Kombinationen von  $d(110)$  mit stärker oder schwächer entwickeltem  $q(112)$  dar. Die Größe der einzelnen Körner beträgt einige (3—7) mm, manchmal auch bis 1 cm; oft sind sie mikroskopisch klein. Gesetzmäßige Verwachsungen von Disthen und Granat wurden nicht beobachtet. Im Dünnschliff

unter dem Mikroskop sind Granatkörner schwach rötlich; oftmals sieht man in ihnen unregelmäßige mit Brauneisenstein gefüllte Spalten. Zwischen gekreuzten Nicols sind sie immer völlig dunkel. Die Größe des Brechungsindex wurde nach der Methode der Minimalablenkung bestimmt; an zwei Prismen wurden im *Na*-Licht folgende Resultate erhalten:

$$n_{Na} = 1,8098 \text{ und } 1,8117.$$

Zweifelsohne liegt Almandin vor. Die Granatkristalle findet man nicht nur im Disthen selbst, sondern auch im disthenführenden Glimmerschiefer. An vielen Disthenhandstücken sind Abdrücke der herausgefallenen Granatkristalle bemerkbar.

Häufig findet man im Disthen Rutileinschlüsse; makroskopisch war Rutil nur in einem einzigen Falle bemerkbar (Größe etwa 2 mm). Gewöhnlich hat er die Form höchstens 0,05—0,1 mm langer Nadeln. Meist können die Rutileinschlüsse erst bei stärkster Vergrößerung unter dem Mikroskop beobachtet werden. Unregelmäßig begrenzte Körnchen von Rutil kommen ziemlich selten im Disthen vor. Er hebt sich aus dem Disthen, in welchem er eingeschlossen ist, durch seine Umrisse sehr scharf hervor. Gewöhnlich ist er gelbbraun bis braunrot und violettgrau, seltener gelb oder fast schwarz gefärbt. Ziemlich selten wurden auch knieförmige Zwillinge des Rutils nach  $e(101)$  beobachtet. In einem Falle konnte unter dem Mikroskop der von den Achsen  $[001]$  beider Individuen eingeschlossene Winkel zu  $64\frac{1}{2}^\circ$  bestimmt werden. Auch die im Disthen und Glimmerschiefer vorkommenden Granate weisen Rutilnadeln auf.

Nicht selten kommen im Disthen Zirkoneinschlüsse als farblose, völlig klare, kurzsäulige, stärker oder schwächer abgerundete Körner vor.

Selten finden sich im Disthen farblose, wasserklare und unregelmäßig geformte Quarzeinschlüsse. Auf Grund des geringen Brechungsvermögens, der schwachen positiven Doppelbrechung und der optischen Einachsigkeit sind sie leicht zu erkennen.

In den Muscovitglimmerschiefern von Prilepec tritt mit dem Disthen auch sein gewöhnlicher Begleiter Staurolith auf. Hie und da kommen auch Exemplare vor, welche die bekannte gesetzmäßige Verwachsung beider Minerale darstellen.

Glimmerartige Umwandlungsprodukte des Disthens sind bei Prilepec ziemlich häufig. Die farblosen Glimmerblättchen messen 1—5 mm, sind jedoch manchmal so klein, daß ihre Anhäufungen makroskopisch als weiß bis gelblich gefärbte silberglänzende Masse erscheinen; die Blättchen sind in den erwähnten Anhäufungen gelegentlich radialstrahlig um einen Mittelpunkt angeordnet. Die mittels des Kleinschen Totalreflektometers auf einem Blättchen durchgeführte Bestimmung der Brechungsindizes ergab im *Na*-Licht folgende Werte:

$$Np = 1,5609$$

$$Nm = 1,5939$$

$$Ng = 1,5983.$$

Der optische Achsenwinkel betrug:  $2V = -40\frac{1}{4}^\circ$ ; Dispersion  $\rho > v$ .

### 3. Goniometrische Untersuchungen.

Die Disthenkristalle von Prilepec waren für goniometrische Messungen nicht geeignet; ihre Flächen sind nämlich ziemlich rau und die



Reflexe daher schwach. Doch wurden Messungen mittels des Zweikreis-reflexionsgoniometers (Modell A nach V. Goldschmidt) an etwa zwanzig Kristallen ausgeführt. Anlässlich der Deutung der Kombinationen wurden in der für Disthen angegebenen Tabelle in Goldschmidts »Kristallographische Winkeltabellen« (31, S. 106—107) einige Fehler gefunden (siehe darüber auch 32, S. 314, 315). Aus diesem Grunde mußte diese Tabelle neu berechnet werden. V. Goldschmidt bediente sich der von M. Bauer (1) bestimmten Achsenelemente des Disthens als Grundlage zur Berechnung der sphärischen Koordinaten. Der Verfasser benutzte die von G. von Rath (7) angegebenen Achsenelemente, weil M. Bauer auf keinem (1, S. 301, 302) der von ihm gemessenen Kristalle die mindestens erforderlichen fünf unabhängigen Winkel bestimmen konnte und deshalb seine mit Phillips Messungen kombinierte. Bei Berechnung der Achsenelemente verwendete M. Bauer unter anderem die Lage der Spaltfläche  $v(0\bar{1}1)$  zu jener der Flächen (100) und (010); diese Bestimmungen waren aber, wie er selbst (1, S. 298) sagt, mit bedeutenden Fehlern behaftet. Rath berechnete dagegen die Achsenelemente des Disthens aus Messungen, welche er auf flächenreichen, auf einem Ende frei entwickelten Kristallen vom Greiner ausgeführt hatte. Fünf Fundamentalmessungen konnte er auf einem einzigen Kristalle durchführen (7, S. 21). Seine Messungen bestätigte außerdem fast auf die Minute genau P. Groth (7, S. 22).

Die Buchstabenbezeichnung einzelner Formen in der Tabelle ist dieselbe wie bei Goldschmidt (31, S. 106, 107); auch sind darin die Daten für die Form  $Z(\bar{1}\bar{2}1)$  eingetragen, welche auf dem Disthen als Terminalfläche allerdings noch nicht wahrgenommen wurde, aber mit Sicherheit — darüber noch später — als Zwillingsnaht und ihre Normale als Zwillingsachse festgestellt wurde.

Die Zahl der auf dem Disthen von Prilepec beobachteten Formen ist nicht groß. Auf allen Kristallen sind Formen  $m(100)$ ,  $t(010)$ ,  $k(1\bar{1}0)$  und — wenn die Kristalle oben und unten durch regelmäßige Flächen begrenzt sind — noch  $p(001)$  entwickelt. Neben diesen Formen kommt ziemlich oft auch  $i(110)$  vor, während die Formen  $e(210)$  und  $b(120)$  nur selten wahrzunehmen waren. Rechnet man noch die nur als Verwachsungsebene (und ihre Normale als Zwillingsachse) auftretende Form  $Z(\bar{1}\bar{2}1)$  dazu, so beträgt ihre Gesamtzahl acht. Von den Flächen der Zone  $[001]$  herrschen  $m(100)$  und  $t(010)$  vor; die Flächen  $k(1\bar{1}0)$  sind schmaler;  $i(110)$ ,  $e(210)$  und  $b(120)$  schließlich immer sehr schmal. Die Zahl der allseitig regelmäßige Grenzflächen aufweisenden Kristalle ist ziemlich groß.



Tabelle I. Disthen (Cyanit).

Triklin.

$p_0 = 0,8190$	$\lambda = 86^\circ 45'$	$a = 0,89942$	$\alpha = 90^\circ 51\frac{1}{2}'$	$x_0 = 0,4911$	$d = 0,1994$
$q_0 = 0,7230$	$\mu = 78^\circ 30'$	$b = 1$	$\beta = 101^\circ 21\frac{1}{4}'$	$y_0 = 0,0567$	$\delta = 73^\circ 29'$
$r_0 = 1$	$\nu = 73^\circ 56'$	$c = 0,70898$	$\gamma = 105^\circ 44\frac{1}{2}'$	$h = 0,9799$	

Nr.	Buchstaben	Symb.	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$\xi'$ (Prismen) ( $x:z$ )	$y'$	$d'$ $= \operatorname{tg} \varrho$
1	$p$	0	004	$73^\circ 29'$	$11^\circ 30'$	$11^\circ 02'$	$3^\circ 18'$	$11^\circ 01'$	$3^\circ 15'$	0,1951	0,0578	0,2035
2	$t$	$0\infty$	040	0 00	90 00	0 00	90 00	0 00	90 00	0	$\infty$	$\infty$
3	$m$	$\infty 0$	100	$73\ 56$	»	90 00	»	$73\ 56$	$16\ 04$	3,4725	»	»
4	$n$	$3\infty$	340	$59\ 17$	»	»	»	$59\ 17$	$30\ 43$	1,6830	»	»
5	$e$	$2\infty$	240	$53\ 13$	»	»	»	$53\ 13$	$36\ 46$	1,3382	»	»
6	$i$	$\infty$	140	$39\ 39$	»	»	»	$39\ 39$	$50\ 21$	0,8288	»	»
7	$b$	$\infty 2$	120	$25\ 12$	»	»	»	$25\ 12$	$64\ 48$	0,4705	»	»
8	$k$	$\infty \overline{\infty}$	110	$122\ 14$	»	»	$90\ 00$	$57\ 45$	$32\ 14$	1,5856	»	»
9	$s$	$\infty \overline{2}$	120	$147\ 09$	»	»	»	$32\ 50$	$57\ 09$	0,6454	»	»
10	$q$	04	044	$13\ 46$	$39\ 19$	$11\ 02$	$38\ 30$	$8\ 40$	$37\ 59$	0,1951	0,7956	0,8192
11	$v$	01	014	$163\ 59$	$35\ 16$	»	$34\ 13$	$9\ 10$	$33\ 43$	»	0,6800	0,7074
12	$f$	02	024	$172\ 10$	$55\ 03$	»	$54\ 48$	$6\ 25$	$54\ 18$	»	1,4177	1,4341
13	$h$	$\frac{3}{2}0$	203	$105\ 48$	$19\ 29$	$18\ 48$	$5\ 30$	$18\ 43$	$5\ 12$	0,3404	0,0963	0,3537
14	$l$	$\frac{3}{2}0$	304	$105\ 51$	$22\ 57$	$22\ 09$	$6\ 35$	$22\ 01$	$6\ 06$	0,4073	0,1156	0,4234
15	$x$	10	104	$105\ 55$	$32\ 18$	$31\ 18$	$9\ 50$	$30\ 55$	$8\ 26$	0,6081	0,1734	0,6323
16	$d$	2	224	$42\ 04$	$69\ 36$	$60\ 58$	$63\ 23$	$38\ 54$	$44\ 05$	1,8013	1,9960	2,6886
17	$o$	11	114	$47\ 08$	$39\ 41$	$31\ 18$	$29\ 26$	$27\ 54$	$25\ 44$	0,6081	0,5644	0,8296
18	$u$	22	224	$52\ 48$	$60\ 33$	$54\ 40$	$46\ 57$	$43\ 55$	$31\ 46$	1,4112	1,0709	1,7715
19	$r$	1	114	$146\ 17$	$47\ 36$	$31\ 18$	$42\ 20$	$24\ 12$	$37\ 54$	0,6081	0,9112	1,0955
20	$y$	12	124	$25\ 02$	$55\ 10$	»	$52\ 28$	$20\ 19$	$48\ 03$	»	1,3022	1,4371
21	$z$	$\frac{1}{2}1$	122	$16\ 53$	$35\ 24$	$11\ 40$	$34\ 13$	$9\ 41$	$33\ 39$	0,2065	0,6800	0,7106
22	$w$	21	214	$76\ 43$	$55\ 24$	$54\ 40$	$18\ 25$	$53\ 14$	$10\ 54$	1,4112	0,3331	1,4500
23	$g$	$\frac{1}{2}1$	312	$123\ 05$	$50\ 19$	$45\ 16$	$33\ 20$	$40\ 08$	$24\ 50$	1,0096	0,6580	1,2051
24	$Z$	12	124	$159\ 45$	$60\ 21$	$31\ 18$	$58\ 46$	$17\ 30$	$54\ 38$	0,6081	1,6490	1,7576

## a) Einfache Kristalle.

Die einfachen Kristalle werden am häufigsten als in der Richtung [001] verlängerte Säulen mit entweder gleich entwickelten Formen  $m(100)$  und  $t(010)$  (Fig. 1)<sup>1)</sup> oder mit ein wenig vorherrschendem  $m(100)$  gefunden. Die Länge der einzelnen Exemplare beträgt 1–15 cm; im Terrain finden sich im Schiefer auch mehrmals über 50 cm lange Säulen. Der besseren Vorstellung wegen mögen die Dimensionen einiger Kristalle in der Richtung der kristallographischen Achsen [100], [010] und

1) Die Figuren wurden immer so konstruiert, daß sie das Aussehen der Kristalle möglichst getreu wiedergeben. Ausnahmen hiervon werden stets ausdrücklich erwähnt.

[001] in cm angeführt werden:  $1,8 \times 1,7 \times 7,2$ ;  $0,95 \times 1,1 \times 1,8$ ;  $0,95 \times 1,2 \times 4,2$ ;  $2 \times 3 \times 12$ . Seltener kommt jener Habitus vor, bei welchem neben gleich ent-

wickelten Flächen  $m(100)$  und  $t(040)$  die Länge nach der [001]-Achse verhältnismäßig gering ist. Diese Kristalle sind tafelig nach (001) (Fig. 2), was auch aus den nachfolgenden Dimensionen einiger Kristalle (in cm) zu entnehmen ist:

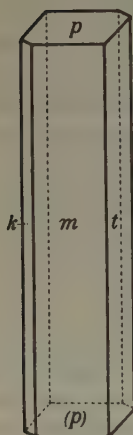
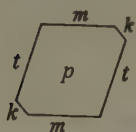


Fig. 1.

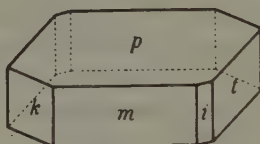
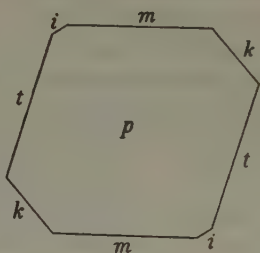


Fig. 2.

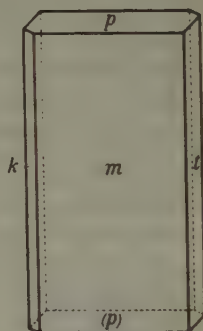
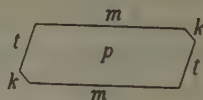


Fig. 3.

Fig. 1. Disthen von Prilepec; säulenförmiger Habitus nach [001] mit gleich entwickelten (100) und (040).

Fig. 2. Disthen von Prilepec; tafeliger Habitus nach (001).

Fig. 3. Disthen von Prilepec; tafeliger Habitus nach (100).

$1,4 \times 1,4 \times 0,5$ ;  $0,77 \times 0,75 \times 0,17$ . Es bestehen Übergänge von einem Habitus zum andern und man kann auch Exemplare finden, welche nach allen drei kristallographischen Achsen [100], [040] und [001] dieselbe Länge haben.

Einfache nach  $m(100)$  tafelige Kristalle (Fig. 3) sind selten. Die Dimensionen für zwei von ihnen sind (in cm):  $0,9 \times 2,2 \times 2,7$ ;  $0,27 \times 0,6 \times 2,1$ .

b) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse  $\perp (100)$ .

Unter den Zwillingsgesetzen, nach denen der Disthen von Prilepec verzwillingt ist, ist das eben erwähnte Gesetz das häufigste. Zwillinge nach diesem Gesetz kann man leicht dadurch erkennen, daß die Flächen  $p$  und  $t$  beider Einzelindividuen einspringende Winkel bilden. Aus Raths Achsenelementen des Disthens erhält man für die Größe dieser Winkel:

$$\begin{aligned} p:p &= 23^\circ \\ t:t &= 32^\circ 73'. \end{aligned}$$

An drei Zwillingen ergaben die Messungen folgende Werte:

$$p : p = 23^\circ 45'; 23^\circ 3'; 22^\circ 57'$$

$$t : t = 32^\circ 12'; 32^\circ 30'; 31^\circ 54'$$

Verwachsungsebene ist  $m(100)$ .

Einer von den Zwillingen nach diesem Gesetze ist in der Figur 4<sup>1)</sup> abgebildet.

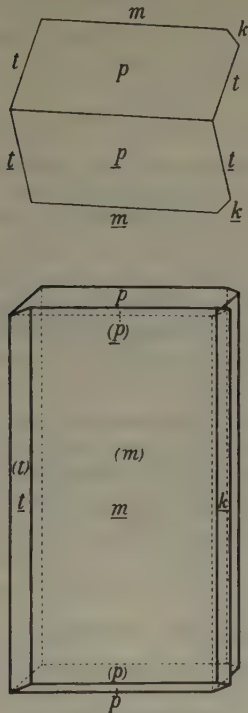


Fig. 4.

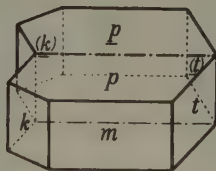
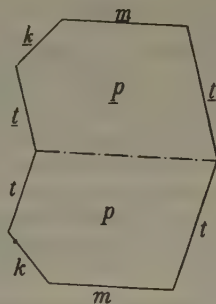


Fig. 5.

Fig. 4. Disthen von Prilepec; Zwillling nach  $\perp(100)$ .

Fig. 5. Disthen von Prilepec; Zwillling nach  $[010]$ ; tafeliger Habitus nach  $(001)$ .

### c) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsachse $[010]$ .

Charakteristisch für diese Zwillinge ist, daß die Flächen  $p(001)$  beider Einzelindividuen in dasselbe Niveau fallen, während  $t(010)$  bei beiden Individuen einen einspringenden Winkel bilden, dessen Größe nur unbedeutend von jener des einspringenden Winkels dieser Flächen auf den Zwillingen nach  $\perp(100)$  abweicht. Zwei von diesen Zwillingen sind in Fig. 5 und 6 dargestellt. In Fig. 5 [tafeliger Habitus nach  $p(001)$ ] ist das rückwärtige Individuum um  $[010]$  gedreht, in Fig. 6 das vordere; Verwachsungsebene ist auch hier  $m(100)$ .

1) In dieser Figur wurde zur Konstruktion der Leitlinie  $Tu = 20^\circ$  und  $JN = 61^\circ$  genommen, statt wie üblich,  $20^\circ$  und  $10^\circ$  (33, S. 10). Dasselbe gilt auch für Fig. 7.

Genau genommen fallen in diesen Zwillingen die Vertikalkanten der Einzelindividuen nicht zusammen, sondern sie bilden nach Rath's Angaben für die Achsen-elemente einen Winkel von  $41'$ . Dieser Winkel ist so gering, daß man ihn, ohne zu übertreiben, nicht bildlich darstellen kann, weswegen in Fig. 5 und 6 die Vertikalkanten beider Individuen parallel gezeichnet sind.

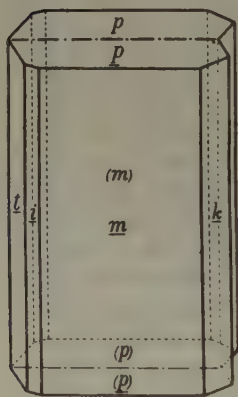
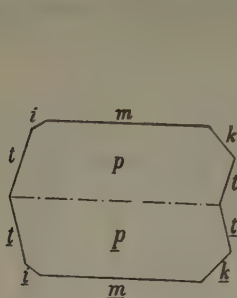


Fig. 6.

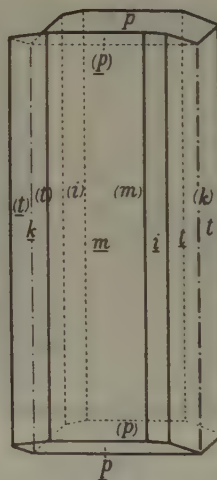
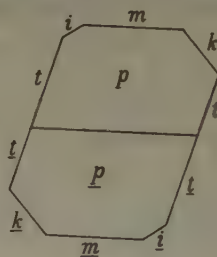


Fig. 7.

Fig. 6. Disthen von Prilepec; Zwilling nach  $[010]$ ; säulenförmiger Habitus nach  $[001]$ .

Fig. 7. Disthen von Prilepec; Zwilling nach  $\frac{\perp [010]}{(100)}$ .

Infolge des nahezu  $90^\circ$  betragenden Winkels  $\alpha$  (nach Rath ist  $\alpha = 90^\circ 5\frac{1}{2}'$ ) weicht die Richtung  $[010]$  von  $\frac{\perp [001]}{(100)}$ <sup>1)</sup> beim Disthen nur um  $5\frac{1}{2}'$  ab. Die Zwillinge nach dem Gesetz  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  werden also fast gleiche Eigenschaften haben wie jene nach  $[010]$ .

1) Das Symbol  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  bedeutet die Normale auf die Achse  $[001]$ , welche der Fläche  $(100)$  parallel ist. Ähnlich  $\frac{\perp [010]}{(100)}$  und  $\frac{\perp [010]}{(001)}$ .



Solche Zwillinge stellen zuerst Beer und Plücker (15, S. 57) fest und setzen voraus, daß  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  Zwillingssachse ist. Etwas später nimmt G. Rose (34, S. 79) [010] als Zwillingssachse an. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zwillingsgesetzen ist indessen so gering, daß man durch Messungen kaum entscheiden kann, ob jenes nach [010] oder  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  vorliegt (35, S. 408, 409). Aus einigen später angeführten Gründen ist das Gesetz [010] wahrscheinlicher. Deswegen wurde für die Zwillinge des beschriebenen Aussehens stets [010] als Zwillingssachse angenommen.

d) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse  $\frac{\perp [010]}{(100)}$ .

In Zwillingen nach diesem Gesetz sind die Richtungen [010] beider Einzelindividuen zueinander parallel, während die Richtungen [001] einen Winkel von  $41'$  bilden. Dieser Winkel ist so klein, daß er in Fig. 7 nicht zum Ausdruck kommt. Verwachsungsebene ist (100). Die Flächen  $p(001)$  beider verzwillingten Individuen bilden einen einspringenden Winkel, welcher dem analogen Winkel dieser Flächen auf Zwillingen nach  $\perp (100)$  fast gleich ist. Die Flächen  $t(010)$  beider Individuen verlängern sich fast gegenseitig. Ähnliche Zwillinge entstehen auch, wenn [001] als Zwillingssachse angenommen wird. Diese Ähnlichkeit wird auch hier durch die unter c) erwähnten Gründe bedingt.

Unter den Disthenkristallen von Prilepec wurden sogar aus drei Individuen bestehende Zwillingstöcke mit parallelen Verwachsungsebenen (100) gefunden. Wenn man sich zu der unter c) erwähnten Deutung der Zwillinge entschließt, so ergibt sich, daß zwei Individuen im Stocke nach  $\perp (100)$  und die anderen zwei nach [010] verzwillingt sind. In diesem Falle gilt für das dritte Paar das Gesetz  $\frac{\perp [010]}{(100)}$ . Nimmt man dagegen für die unter c) beschriebenen Zwillinge das Gesetz  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  an, so stellen die eben erwähnten Zwillingstöcke, von welchen noch im optischen Teile dieser Arbeit ausführlicher berichtet wird, folgende Triade dar:  $\perp (100)$ ,  $\frac{\perp [001]}{(100)}$ , [001].

e) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse  $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ .

In Fig. 8 ist ein Zwilling nach diesem Gesetze dargestellt. Die Abbildung ist etwas idealisiert. Es wurden nämlich auf einem (in der Figur gedrehten) Individuum die Flächen  $p(001)$ , welche in Wirklichkeit hier nur als unregelmäßige Rißflächen ausgebildet sind, eingezeichnet. Zur Orientierung bezüglich der Größe dieses Zwillings werden die Dimensionen in der Richtung der kristallographischen Achsen [100], [010] und [001] für die einzelnen Individuen in cm angeführt:  $1,6 \times 6 \times 9,5$ . Die Messungen wurden an diesem Zwilling mit dem Anlegegoniometer vorgenommen.

An dem in der Fig. 9 dargestellten Kristall, welcher nur halb so groß war wie der oben erwähnte Zwilling, konnten Messungen mittels des Zweikreisreflexgoniometers ausgeführt werden. In diesem Kristall sind drei Individuen verwachsen: zwei nach  $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ , und eines von ihnen (in der Fig. in gedrehter Stellung) ist noch mit einem dritten Individuum nach dem Gesetz  $\perp (100)$  verzwillingt. Die Fig. 9 ist in gewissem Maße idealisiert, und zwar so, daß die in Wirklichkeit unregelmäßigen

Flächen als Flächen (001) eingetragen sind. Wegen Abwesenheit der Flächen (001) konnte aus den goniometrischen Messungen allein nicht entschieden werden, ob das zweite und das dritte Individuum nach dem Gesetz  $\perp(100)$  oder nach  $[010]$  verzwillingt sind. Die mikroskopische Untersuchung des zu diesem Zwecke hergestellten Dünnschliffes ergab eindeutig das Gesetz  $\perp(100)$ . In diesem Kristall ist die Kante  $[012]$  allen drei Individuen gemeinsam und hat in dieser Kombination annähernd den Charakter einer hexagonalen Symmetrieachse.

In seiner bereits zitierten Beschreibung (29, S. 3 und 4) des Disthens von Prilepec erwähnt N. Nikolov nur  $\perp(100)$  und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  als Zwillingsgesetze.

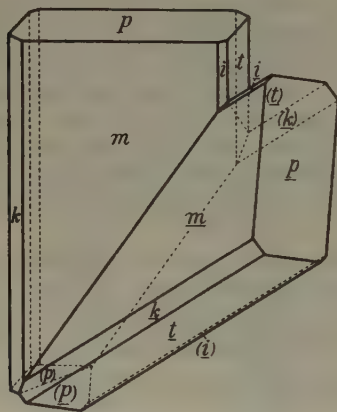


Fig. 8.

Fig. 8. Disthen von Prilepec; Zwilling nach  $\perp(1\bar{2}1)$ .

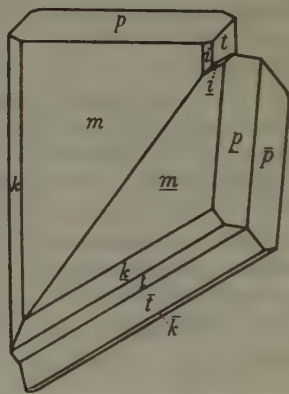


Fig. 9.

Fig. 9. Disthen von Prilepec; aus drei Individuen bestehender Kristall; zwei Individuen sind nach dem Gesetz  $\perp(1\bar{2}1)$  und eines von ihnen (in der Figur jenes in gedrehter Stellung) noch mit dem dritten Individuum nach dem Gesetz  $\perp(100)$  verzwillingt.

#### 4. Statistische Angaben.

Die Sammlung des mineralogisch-petrographischen Museums zu Zagreb weist insgesamt 390 Disthenkristalle von Prilepec auf. Davon sind 340 einfache Kristalle; der Rest sind Zwillinge, und zwar

Zwillinge nach dem Gesetz $\perp(100)$	31 Stück
» » » » $[010]$ (bzw. $\frac{\perp[001]}{(100)}$ )	41 »
» » » » $\frac{\perp[010]}{(100)}$ ( » $[001]$ )	4 »
» » » » $\perp(1\bar{2}1)$	3 »
Kristall in der Fig. 9 dargestellt	1 »

Wie ersichtlich, sind die Zwillinge nach dem Gesetz  $[010]$  (bzw.  $\frac{\perp [001]}{(100)}$ ) häufiger als jene nach  $\frac{\perp [010]}{(100)}$  (bzw.  $[001]$ ). Nach der von G. Tschermak (36) aufgestellten und von W. W. Nikitin (21, S. 413—464) weiter entwickelten Theorie der Zwillinge ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zwillingen nach Zonenachsengesetzen größer als von solchen nach Kantennormalengesetzen. Aus diesem Grunde wurde bei den unter 3c) beschriebenen Zwillingen, die nach obigen Angaben öfter vorkommen, die Richtung  $[010]$  und nicht  $\frac{\perp [001]}{(100)}$  als Zwillingsachse angenommen, während bei den unter 3d) beschriebenen selteneren Zwillingen entsprechend die Richtung  $\frac{\perp [010]}{(100)}$  und nicht  $[001]$  gewählt wurde. Diese Annahme ist natürlich nicht zwingend. Obzwar die Untersuchung des reichen Materiales von Prilepec es wenig wahrscheinlich gemacht hat, daß Zwillinge, in welchen die Richtung  $[010]$  als Zwillingsachse angenommen wurde, seltener sind als jene, in denen der Zwillingsachse das Symbol  $\frac{\perp [010]}{(100)}$  zugeschrieben wurde, schließt sie diese Möglichkeit doch nicht vollkommen aus. Dies soll besonders erwähnt werden, weil M. Bauer (1, S. 309) für das reiche untersuchte Material von Monte Campione bei Chironico ein entgegengesetztes Häufigkeitsverhältnis der beiden erwähnten Zwillingsgesetze angibt.

Für zwei von den als einfache, nach  $[010]$  beschriebenen Zwillingen ergaben spätere optische Untersuchungen, daß sie tatsächlich Zwillingsstöcke darstellen, die aus drei Individuen gebildet werden und drei zueinander senkrechte Zwillingsachsen haben: zwischen zwei großen nach  $[010]$  verzwillingten Individuen tritt nämlich eine nach der Fläche  $(100)$  eingelagerte und mit einem der Individuen nach  $\perp (100)$  verwachsene dünne Lamelle auf. Dies beweist gleichzeitig, daß auf dem Disthen mit Zwillingen nach dem Zonenachsengesetz auch solche nach dem Kantennormalengesetz vorkommen müssen.

Dem in Fig. 1 dargestellten Habitus gehören 274 einfache Kristalle an; die Zahl der nach  $(001)$  tafeligen einfachen Kristalle (Fig. 2) beträgt 24, während 16 Kristalle Übergänge zwischen beiden Formen darstellen. Einfache nach  $(100)$  tafelige Kristalle (Fig. 3) gibt es 26.

### 5. Bestimmung der Lage der Indikatrixelemente zu den geometrischen Elementen des Disthens.

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften des Disthens als triklinem Mineral ergibt sich als erste Aufgabe die Ermittlung der Lage

der Indikatrixelemente  $Ng(\gamma)$ ,  $Nm(\beta)$  und  $Np(\alpha)$  in Bezug auf die geometrischen Elemente dieses Minerals. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Präparate nach der Fedorow-Methode untersucht. Verwendet wurde das Theodolitmikroskop der Firma C. Zeiss mit synchroner Nicolführung. Alle optischen Untersuchungen des Disthens wurden bei Zimmertemperatur ( $17^{\circ}$ – $20^{\circ}$  C) ausgeführt.

#### a) Präparate nach (100).

Normal dicke (0,025–0,035 mm) Präparate nach (100) waren für die Ausführung der Messungen ungeeignet. In solchen Präparaten wirkt die konische Refraktion sehr störend auf die genaue Einstellung der Achse  $Nm$  in die  $J$ -Achse des Mikroskopes; außerdem ist in so dünnen Präparaten auch die Beobachtung der Spaltrisse bzw. der Grenzflächen ziemlich unempfindlich.

Sind die erwähnten Präparate etwa 0,5 mm oder noch dicker, so kann man außer  $Ng$  auch  $Nm$  durch direkte Beobachtung des Interferenzbildes im konvergenten Licht genau bestimmen. Die aus den Messungen einzelner Präparate gewonnenen Koordinaten verschiedener geometrischer Richtungen finden sich in Tabelle II. Die Messungen wurden zwischen Segmenten, deren Brechungsindex für  $Na$ -Licht 1,5228 ist, ausgeführt.

In allen erwähnten Präparaten beobachtet man regelmäßige der Fläche (040) entsprechende Spaltrisse. In fünf Präparaten wurde auch die Fläche (004) als Grenzfläche wahrgenommen. Die Lage von  $\perp(100)$  wurde in diesen Schliffen als Normale auf die Fläche des Präparates bestimmt.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

$N$  = Normale auf die Präparateebene, gegebenenfalls  $\perp(100)$ .

$S$  = Normale auf die Fläche der Spaltrisse [ $\perp(040)$ ]

$K$  = Normale auf die Grenzfläche [ $\perp(004)$ ].

In Tabelle II sind auch die Koordinaten für die Richtungen [100], [040] und [004], welche man im Beobachtungstereogramm als Schnittpunkte der Flächen (100), (040) und (004) erhält, angegeben. Die Zahlen entsprechen der Reihe nach  $Ng$ ,  $Nm$ ,  $Np$ .

Bei dem in der vorletzten Spalte angeführten optischen Achsenwinkel bedeutet das Minuszeichen, daß die Achse  $Np$  spitze Bisektrix ist, d. h. der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. In der letzten Spalte ist die Dicke jedes einzelnen Präparates angegeben.

Zum Entwerfen des Stereogramms aus den Meßergebnissen diente das Wulffsche Netz. Die unmittelbar gemessenen Werte der optischen Achsen und der geometrischen Elemente [ $\perp(040)$  und  $\perp(004)$ ] wurden mit Hilfe des zu diesem Zwecke konstruierten Nikitischen Diagramms (37, Tafel III) korrigiert, wobei als Brechungsindex des Disthens immer 1,72 angenommen wurde.

Wie ersichtlich, fällt der Hauptschnitt  $NgNm$  der Indikatrix des Disthens fast mit (100) zusammen bzw.  $Np$  ist fast senkrecht auf (100).

Wenn man das den Meßergebnissen entsprechende Stereogramm so dreht, daß die Richtung [004] in den Mittelpunkt der Projektion fällt, und es dann auf das nach Angaben der Tabelle I konstruierte Stereogramm legt, so findet man, daß beide Stereogramme nur in einem Falle zur Deckung gebracht werden können.



Disthen von Prilepec.

Tabelle II. Präparate nach (100).

Nr.	$\perp$ (100)	$\perp$ (040)	$\perp$ (004)	[400]	[040]
1	$N 88^\circ ; 89^\circ ; 21^\circ$	$S 61\frac{1}{2}^\circ ; 33\frac{1}{2}^\circ ; 74\frac{1}{2}^\circ$	$K 30\frac{1}{2}^\circ ; 62^\circ ; 84\frac{1}{2}^\circ$	$90^\circ ; 72\frac{1}{2}^\circ ; 18^\circ$	$61^\circ ; 29\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ$
2	$N 89\frac{1}{2}^\circ ; 88\frac{1}{2}^\circ ; 11^\circ$	$S 62\frac{1}{2}^\circ ; 34\frac{1}{2}^\circ ; 76\frac{1}{2}^\circ$	$K 30\frac{1}{2}^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 79\frac{1}{2}^\circ$	$87\frac{1}{2}^\circ ; 73\frac{1}{2}^\circ ; 16\frac{1}{2}^\circ$	$61\frac{1}{2}^\circ ; 29^\circ ; 89^\circ$
3	$N 88\frac{1}{2}^\circ ; 89^\circ ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$S 61\frac{1}{2}^\circ ; 34^\circ ; 72\frac{1}{2}^\circ$	$K 31\frac{1}{2}^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 79\frac{1}{2}^\circ$	$90^\circ ; 69\frac{1}{2}^\circ ; 20\frac{1}{2}^\circ$	$60\frac{1}{2}^\circ ; 29\frac{1}{2}^\circ ; 88\frac{1}{2}^\circ$
4	$N 88^\circ ; 89^\circ ; 2\frac{1}{2}^\circ$	$S 62\frac{1}{2}^\circ ; 33\frac{1}{2}^\circ ; 72^\circ$	$K 31\frac{1}{2}^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 79\frac{1}{2}^\circ$	$90^\circ ; 70^\circ ; 20^\circ$	$59\frac{1}{2}^\circ ; 29\frac{1}{2}^\circ ; 88^\circ$
5	$N 88\frac{1}{2}^\circ ; 90^\circ ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$S 63^\circ ; 33\frac{1}{2}^\circ ; 73\frac{1}{2}^\circ$	$K 30\frac{1}{2}^\circ ; 60\frac{1}{2}^\circ ; 80\frac{1}{2}^\circ$	$89\frac{1}{2}^\circ ; 71\frac{1}{2}^\circ ; 18\frac{1}{2}^\circ$	$61^\circ ; 29\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ$
6	$N 89\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ ; 11^\circ$	$S 60\frac{1}{2}^\circ ; 34\frac{1}{2}^\circ ; 74\frac{1}{2}^\circ$			
7	$N 89\frac{1}{2}^\circ ; 90^\circ ; \frac{1}{2}^\circ$	$S 62^\circ ; 32^\circ ; 74\frac{1}{2}^\circ$			
8	$N 88\frac{1}{2}^\circ ; 89^\circ ; 2^\circ$	$S 62\frac{1}{2}^\circ ; 32\frac{1}{2}^\circ ; 74\frac{1}{2}^\circ$			

Tabelle II (Fortsetzung).

 $n_{Na}$  der Segmente = 1,5228.

Nr.	[004]	(100):(010)	(100):(001)	(010):(001)	$\alpha =$ [010]:[001]	$\beta =$ [100]:[001]	$\gamma =$ [100]:[010]	2 V	Dicke in mm
1	$30\frac{1}{2}^\circ ; 59\frac{1}{2}^\circ ; 87\frac{1}{2}^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$	$79^\circ$	$87\frac{1}{2}^\circ$	$91\frac{1}{2}^\circ$	$100\frac{1}{2}^\circ$	$105\frac{1}{2}^\circ$	$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,3810
2	$28\frac{1}{2}^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ$	$75\frac{1}{2}^\circ$	$79\frac{1}{2}^\circ$	$86\frac{1}{2}^\circ$	$90\frac{1}{2}^\circ$	$100^\circ$	$104\frac{1}{2}^\circ$	$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,6376
3	$30^\circ ; 60\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ$	$73\frac{1}{2}^\circ$	$79^\circ$	$86\frac{1}{2}^\circ$	$90^\circ$	$100\frac{1}{2}^\circ$	$106\frac{1}{2}^\circ$	$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,7610
4	$30^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 88\frac{1}{2}^\circ$	$74^\circ$	$78\frac{1}{2}^\circ$	$86^\circ$	$90\frac{1}{2}^\circ$	$100\frac{1}{2}^\circ$	$105\frac{1}{2}^\circ$	$-82^\circ$	0,6430
5	$28\frac{1}{2}^\circ ; 60\frac{1}{2}^\circ ; 89^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$	$79\frac{1}{2}^\circ$	$86\frac{1}{2}^\circ$	$90\frac{1}{2}^\circ$	$99\frac{1}{2}^\circ$	$105\frac{1}{2}^\circ$	$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,6015
6	$31^\circ ; 58\frac{1}{2}^\circ ; 88\frac{1}{2}^\circ$	$74^\circ$						$-81\frac{1}{2}^\circ$	0,1096
7	$29\frac{1}{2}^\circ ; 61\frac{1}{2}^\circ ; 89\frac{1}{2}^\circ$	$75^\circ$						$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,7525
8	$28\frac{1}{2}^\circ ; 61^\circ ; 88\frac{1}{2}^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$						$-82\frac{1}{2}^\circ$	0,8686

Dies beweist, daß die gegenseitige Lage der geometrischen und der optischen Elemente des Disthens eindeutig<sup>1)</sup> bestimmt ist. Bei richtiger kristallographischer Stellung fällt  $Ng$  in den linken vorderen,  $Nm$  in den rechten hinteren Quadrant der Projektion und  $Np$  in die Nähe des Poles (100). Das so gewonnene Bild der gegenseitigen Lage der geometrischen und optischen Elemente stimmt mit Wülfings Angaben überein (17c, Fig. 174).

Wird das Beobachtungstereogramm so gedreht, daß  $Nm$  in den Mittelpunkt des Grundkreises fällt, dann resultiert das Diagramm der geometrischen Elemente mit den Indikatrixachsen  $Ng$ ,  $Nm$  und  $Np$  als Koordinatenachsen. Projektionsebene ist die Fläche  $NgNp$ . In dem derart erhaltenen Diagramm kann das Vorzeichen jeder einzelnen Koordinate bestimmt werden. Das negative Vorzeichen ist in der Tabelle II oberhalb der betreffenden Zahlen angebracht.

Zu Vergleichszwecken wurde auch ein 0,9897 mm dickes Präparat des Disthens von Monte Campione nach (100) gemessen. Die angeführten Resultate stimmen mit jenen vom Disthen aus Prilepec gut überein.

1) Nur dann, wenn im Schlicke nach (100) neben  $\perp$  (040) noch die Lage von  $\perp$  (004) bestimmt werden kann, da zur eindeutigen Lösung stets mindestens drei voneinander unabhängige geometrische Elemente gegeben sein müssen. Eine eindeutige Lösung ergaben daher nur die in Tabelle II unter 1—5 angeführten Schlicke.

$$\begin{aligned}\perp(100) &= N \ 88\frac{1}{2}^{\circ}; 89\frac{1}{2}^{\circ}; 4\frac{1}{2}^{\circ} & \perp(010) &= S \ 64\frac{1}{2}^{\circ}; 34\frac{1}{2}^{\circ}; 73\frac{1}{2}^{\circ} \\ [001] &= 30^{\circ}; 59\frac{3}{4}^{\circ}; 89^{\circ} \\ (100):(010) &= 74\frac{1}{4}^{\circ}; & 2V &= -82\frac{1}{4}^{\circ}.\end{aligned}$$

## b) Präparate nach (010).

Von geometrischen Elementen beobachtet man in diesen Präparaten vollkommene Spaltbarkeit nach (100); in zwei Fällen trat (001) als Grenzfläche auf. Die untersuchten Präparate waren durchschnittlich 2—4 mal dicker als normale. Die Lage von  $Ng$  und  $Np$  konnte in diesen Präparaten sehr empfindlich ermittelt werden. Die in Tabelle III angeführten Resultate entsprechen Messungen zwischen Segmenten vom Brechungsindex ( $Na$ -Licht) 1,5228.

Vergleicht man die Koordinaten der einzelnen in Tabelle III und II angegebenen Richtungen, so kann man gewisse Unterschiede wahrnehmen. Um den Vergleich zu erleichtern, sind hier die Mittelwerte für die Richtungen  $\perp(010)$  und  $[001]$  nach der Tabelle II und der Tabelle III angegeben:

$$\begin{aligned}\perp(010) & . . . . . S \ 62^{\circ}; 33^{\circ}; 74^{\circ} & \text{nach der Tabelle II.} \\ \perp(010) & . . . . . N \ 67\frac{1}{4}^{\circ}; 28\frac{1}{2}^{\circ}; 73\frac{1}{2}^{\circ} & \text{» » » III.} \\ [001] & . . . . . 29\frac{1}{2}^{\circ}; 60\frac{1}{2}^{\circ}; 89^{\circ} & \text{nach der Tabelle II.} \\ [001] & . . . . . 24\frac{1}{2}^{\circ}; 65\frac{3}{4}^{\circ}; 88\frac{1}{4}^{\circ} & \text{» » » III.}\end{aligned}$$

Disthen von Prilepec.

Tabelle III. Präparate nach (010).

Nr.	$\perp(100)$	$\perp(010)$	$\perp(001)$	[100]	[010]
1	$S \ 87\frac{1}{4}^{\circ}; 89\frac{1}{2}^{\circ}; 3^{\circ}$	$N \ 67\frac{1}{4}^{\circ}; 29\frac{3}{4}^{\circ}; 72^{\circ}$	$K \ 27\frac{1}{2}^{\circ}; 64\frac{1}{4}^{\circ}; 80\frac{3}{4}^{\circ}$	$89\frac{3}{4}^{\circ}; 70\frac{1}{2}^{\circ}; 20^{\circ}$	$64\frac{1}{2}^{\circ}; 26^{\circ}; 89\frac{1}{4}^{\circ}$
2	$S \ 88^{\circ}; 87\frac{1}{2}^{\circ}; 3^{\circ}$	$N \ 67\frac{1}{2}^{\circ}; 27\frac{1}{4}^{\circ}; 74\frac{1}{2}^{\circ}$	$K \ 26\frac{3}{4}^{\circ}; 65^{\circ}; 84\frac{1}{2}^{\circ}$	$89^{\circ}; 73\frac{1}{4}^{\circ}; 17\frac{1}{2}^{\circ}$	$64\frac{3}{4}^{\circ}; 25\frac{1}{4}^{\circ}; 89\frac{1}{2}^{\circ}$
3	$S \ 90^{\circ}; 89\frac{1}{4}^{\circ}; 1^{\circ}$	$N \ 67\frac{1}{4}^{\circ}; 28\frac{3}{4}^{\circ}; 73\frac{1}{2}^{\circ}$			
4	$S \ 88^{\circ}; 89^{\circ}; 2^{\circ}$	$N \ 66\frac{3}{4}^{\circ}; 28\frac{1}{4}^{\circ}; 74\frac{1}{4}^{\circ}$			
5	$S \ 87^{\circ}; 89\frac{1}{4}^{\circ}; 2\frac{1}{2}^{\circ}$	$N \ 66\frac{1}{2}^{\circ}; 29\frac{3}{4}^{\circ}; 72\frac{1}{4}^{\circ}$			
6	$S \ 89\frac{1}{4}^{\circ}; 88\frac{1}{4}^{\circ}; 1\frac{1}{2}^{\circ}$	$N \ 68^{\circ}; 27\frac{1}{4}^{\circ}; 74^{\circ}$			

Tabelle III (Fortsetzung).

 $n_{Na}$  der Segmente = 1,5228.

Nr.	[001]	(100):(010)	(100):(001)	(010):(001)	$\alpha =$ [010]:[001]	$\beta =$ [100]:[001]	$\gamma =$ [100]:[010]	Dicke in mm
1	$25\frac{1}{4}^{\circ}; 65\frac{1}{2}^{\circ}; 87\frac{1}{2}^{\circ}$	$72\frac{3}{4}^{\circ}$	$78\frac{1}{4}^{\circ}$	$86\frac{1}{2}^{\circ}$	$90\frac{1}{2}^{\circ}$	$101\frac{1}{2}^{\circ}$	$106\frac{1}{2}^{\circ}$	0,1002
2	$24\frac{3}{4}^{\circ}; 66^{\circ}; 87\frac{1}{4}^{\circ}$	$73\frac{1}{2}^{\circ}$	$78\frac{3}{4}^{\circ}$	$86^{\circ}$	$90\frac{3}{4}^{\circ}$	$100\frac{3}{4}^{\circ}$	$106^{\circ}$	0,0851
3	$24^{\circ}; 66^{\circ}; 90^{\circ}$	$73^{\circ}$						0,0312
4	$24\frac{1}{2}^{\circ}; 65\frac{1}{2}^{\circ}; 88^{\circ}$	$74\frac{1}{2}^{\circ}$						0,0646
5	$25\frac{3}{4}^{\circ}; 64\frac{1}{4}^{\circ}; 87\frac{3}{4}^{\circ}$	$73\frac{1}{2}^{\circ}$						0,0451
6	$23\frac{1}{4}^{\circ}; 67\frac{1}{4}^{\circ}; 89^{\circ}$	$73\frac{1}{4}^{\circ}$						0,1345

Disthen von Prilepec.

Tabelle IV. Präparate nach (010).

Nr.	$\perp$ (400)	$\perp$ (040)	$\perp$ (001)	[400]	[040]
1	$S 88^\circ; 90^\circ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$N 62^\circ; 34\frac{1}{2}^\circ; 71\frac{1}{2}^\circ$	$K 31^\circ; 61\frac{1}{2}^\circ; 80\frac{1}{2}^\circ$	$89\frac{1}{2}^\circ; 69\frac{1}{2}^\circ; 20\frac{1}{2}^\circ$	$60\frac{1}{2}^\circ; 29\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ$
2	$S 88\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ$	$N 63\frac{1}{2}^\circ; 32\frac{1}{2}^\circ; 72^\circ$	$K 30\frac{1}{2}^\circ; 61\frac{1}{2}^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ$	$89\frac{1}{2}^\circ; 70^\circ; 20\frac{1}{2}^\circ$	$61^\circ; 29\frac{1}{2}^\circ; 87\frac{1}{2}^\circ$
3	$S 87\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ$	$N 62\frac{1}{2}^\circ; 34\frac{1}{2}^\circ; 71^\circ$			
4	$S 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ$	$N 61\frac{1}{2}^\circ; 34^\circ; 73\frac{1}{2}^\circ$			
5	$S 88^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ$	$N 60\frac{1}{2}^\circ; 34\frac{1}{2}^\circ; 73\frac{1}{2}^\circ$			
6	$S 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 1^\circ$	$N 61\frac{1}{2}^\circ; 34^\circ; 73\frac{1}{2}^\circ$			

Tabelle IV (Fortsetzung).

 $n_{Na}$  der Segmente = 1,7176.

Nr.	[001]	(100):(010)	(100):(001)	(010):(001)	$\alpha =$ [010]:[001]	$\beta =$ [100]:[001]	$\gamma =$ [100]:[010]
1	$30\frac{1}{2}^\circ; 60^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ$	$72\frac{1}{2}^\circ$	$78\frac{1}{2}^\circ$	$87\frac{1}{2}^\circ$	$90\frac{1}{2}^\circ$	$101^\circ$	$107^\circ$
2	$29\frac{1}{2}^\circ; 62^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$	$79^\circ$	$86^\circ$	$91^\circ$	$100\frac{1}{2}^\circ$	$105^\circ$
3	$30^\circ; 60^\circ; 89^\circ$	$73\frac{1}{2}^\circ$					
4	$30\frac{1}{2}^\circ; 59\frac{1}{2}^\circ; 88^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$					
5	$32^\circ; 58^\circ; 87\frac{1}{2}^\circ$	$73\frac{1}{2}^\circ$					
6	$30\frac{1}{2}^\circ; 59\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ$	$73\frac{1}{2}^\circ$					

Der Unterschied zwischen den Koordinaten  $Ng$  und  $Nm$  beträgt ungefähr  $5^\circ$ . Da die geometrischen Elemente des Disthens in Dünnschliffen sehr scharf ausgeprägt sind, kann man den bedeutenden Unterschied der gleichartigen Angaben beider Tabellen kaum als Beobachtungsfehler deuten, sondern muß ihn einer anderen Ursache zuschreiben.

Die Dünnschliffe des Disthens nach (010) weichen von der Symmetrieebene  $NgNp$  der Indikatrix stark ab. Die Größe der Abweichung zeigt der von  $\perp$  (040) und  $Nm$  eingeschlossene Winkel, welcher nach Tabelle II  $33^\circ$  beträgt. Um die Richtungen  $Ng$  und  $Np$  der erwähnten Schliffe mit der  $J$ -Achse des Mikroskopes zur Deckung zu bringen, muß um die  $H$ -Achse ziemlich stark geneigt werden. Die Unterschiede der Koordinatenwerte für dieselben Richtungen in Tabelle II und III stammen daher, daß in von einer Symmetrieebene bedeutend abweichenden Dünnschliffen der Unterschied im Brechungsvermögen von Mineral und Segmenten die Lagenbestimmung der einzelnen Symmetrieachsen wesentlich beeinflußt. Dieser Unterschied macht sich eben in den nach (010) hergestellten und von der Ebene  $NgNp$  stark abweichenden Präparaten des Disthens bemerkbar. Diese Erklärung steht im Gegensatz zu der früheren Ansicht Professor Nikitins. Zum Beweis sind in Tabelle IV die Messungsergebnisse, welche an nach (010) hergestellten Disthenpräparaten unter Verwendung von Segmenten mit  $n_{Na} = 1,7176$  (ungefähr gleich jenem des Disthens) erhalten worden waren, wiedergegeben. Die Präparate waren die gleichen wie in Tabelle III und sind auch in der gleichen Reihenfolge angeführt.

Da Präparate nach (001) beim Einstellen der Indikatrixachsen in die  $J$ -Achse des Theodolitmikroskopes keine gute Auslöschung zeigen und daher nicht zu genügend genauen Angaben über die Lage der optischen Elemente im Kristallgebäude führen, wurden sie überhaupt nicht eingehender in diesem Sinne untersucht.

Nebenbei soll erwähnt werden, daß das in den Tabellen III und IV in dritter Horizontalreihe angeführte Präparat und das Präparat 6 in Tabelle II aus demselben Kristall hergestellt worden sind.

Zwischen den Koordinaten der einzelnen Richtungen in Tabelle II und den entsprechenden Werten der Tabelle IV besteht fast kein Unterschied. Messungen zwischen Segmenten mit hohem Brechungsvermögen ergeben aber bei größeren Neigungen um die  $J$ - oder  $H$ -Achse des Mikroskopes (über  $30^\circ$ — $35^\circ$ ) ein sehr unklares Bild des Präparates. Derart hochbrechende Segmente gestatten demnach keine so große Beobachtungsgenauigkeit wie jene mit  $n_{Na} = 1,5228$ . Bei der endgültigen Bestimmung der gegenseitigen Lage von geometrischen und optischen Elementen des Disthens wurden deswegen die Resultate in Tabelle IV nicht in Betracht gezogen.

Minerale mit so starkem Brechungsvermögen und so scharf im Dünnschliff ausgeprägten geometrischen Elementen werden unter dem Theodolitmikroskop nur selten untersucht. Man wird daher wohl nur ausnahmsweise in die Lage kommen, Unterschiede zu beobachten, wie sie hier für den Disthen beschrieben worden sind.

Beim Vergleich der Tabellen II und IV einerseits mit Tabelle III andererseits findet man, daß die Koordinaten für  $Np$  der einzelnen Richtungen fast keine Unterschiede aufweisen. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Ausführungen Prof. W. W. Nikitins<sup>1)</sup>, nach welchen die Bestimmung der Lage der spitzen Bisektrix (beim Disthen  $Np$ ) in jedem Falle am genauesten erfolgt.

### c) Präparate, deren Schliffebene der Symmetrieebene $NmNp$ der Indikatrix fast parallel ist.

In diesen Dünnschliffen beobachtet man von den geometrischen Elementen vollkommene Spaltbarkeit nach (100), sowie sehr gute Spaltbarkeit nach (010). Die Abweichung der Schliffebene von der Ebene  $NmNp$  wird durch den Winkel, welchen die Normale  $n$  auf die Schliffebene mit der Richtung  $Ng$  bildet, angegeben. Da die Lage von  $Nm$  in diesen Präparaten über dem stumpfen Winkel der optischen Achsen bestimmt wurde, störte die konische Refraktion die genaue Einstellung der Achse  $Nm$  in die  $J$ -Achse des Mikroskopes nicht. Die in Tabelle V angeführten Koordinaten stimmen gut mit den Werten der entsprechenden Richtungen in den Tabellen II und IV überein.

Tabelle V. Präparate, deren Schliffebene der Symmetrieebene  $NmNp$  der Indikatrix fast parallel ist.

Disthen von Prilepec.

$n_{Na}$  der Segmente = 1,5228.

Nr.	$\perp (100)$	$\perp (010)$	$^+ [001]$	(100):(010)	Winkel $n:Ng$	Dicke in mm	$Nm - Np$ im $Na$ -Licht
1	$S 89\frac{3}{4}^\circ; 89\frac{3}{4}^\circ; \frac{1}{2}^\circ$	$S 63^\circ; 32\frac{1}{2}^\circ; 74\frac{1}{2}^\circ$	$28\frac{1}{4}^\circ; 61\frac{1}{4}^\circ; 90^\circ$	$74\frac{3}{4}^\circ$	$8\frac{3}{4}^\circ$	0,1595	0,0086
2	$S 88\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$S 63\frac{1}{4}^\circ; 32^\circ; 74^\circ$	$28\frac{1}{2}^\circ; 61\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ$	$74^\circ$	$8\frac{1}{2}^\circ$	0,1857	0,0088
3	$S 89\frac{1}{4}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$S 62^\circ; 32\frac{1}{2}^\circ; 75\frac{1}{2}^\circ$	$29\frac{1}{2}^\circ; 60\frac{3}{4}^\circ; 88\frac{3}{4}^\circ$	$75^\circ$	$7\frac{1}{4}^\circ$	0,1775	0,0089
4	$S 89^\circ; 89\frac{1}{4}^\circ; 1\frac{1}{2}^\circ$	$S 64^\circ; 31\frac{1}{2}^\circ; 73\frac{1}{2}^\circ$	$27\frac{3}{4}^\circ; 62\frac{1}{4}^\circ; 89^\circ$	$74\frac{1}{2}^\circ$	$2^\circ$	0,1906	0,0088

1) Nach mündlicher Mitteilung des Herrn Prof. W. W. Nikitin.



d) Ein fast parallel der Symmetrieebene  $NgNp$  der Indikatrix hergestelltes Präparat.

Scharfe vollkommen ebene Spaltrisse nach (001) sind im allgemeinen in Disthenpräparaten von Prilepec ziemlich selten. In dem der Ebene  $NgNp$  fast parallel hergestellten Präparat traten neben scharf ausgeprägten Spaltrissen nach (100) auch solche nach der Fläche (001) auf. Die Lage von  $Ng$  und  $Np$  konnte in diesem Schlitte sehr genau bestimmt werden. Die zwischen den Segmenten mit  $n_{Na} = 1,5228$  bei einer Schliffdicke von 0,1351 mm ausgeführten Messungen ergaben folgende Resultate:

$$\begin{aligned}\perp(100) &= S\ 88\frac{1}{4}^{\circ};\ 90^{\circ};\ 1\frac{1}{2}^{\circ} \\ \perp(001) &= S\ 29\frac{1}{4}^{\circ};\ 63^{\circ};\ 79\frac{1}{4}^{\circ} \\ [010] &= 62\frac{1}{4}^{\circ};\ 27^{\circ};\ 89\frac{1}{4}^{\circ} \\ (100) : (001) &= 77\frac{1}{2}^{\circ}\end{aligned}$$

Die Normale auf die Schliffebene bildete mit der Achse  $Nm$  den Winkel  $1\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Wie man sieht, stimmen die eben angeführten Angaben mit den in Tabellen II, IV und V eingetragenen überein.

Aus den in diesem Kapitel zusammengefaßten Angaben geht hervor, daß man nach der Fedorow-Methode zwischen normalen Segmenten ( $n_{Na} = 1,5228$ ) die Lage der optischen Elemente im Kristallgebäude auch für jene Minerale genau bestimmen kann, deren Brechungsvermögen von jenem der Segmente bedeutend abweicht. Vorbedingung ist jedoch, daß die Schliffebene der Präparate von irgend einer Symmetrieebene der Indikatrix des betreffenden Minerals wenig geneigt ist.

e) Diagramm der Lage der wichtigsten geometrischen Elemente des Disthens in Bezug auf die Indikatrixachsen  $Ng$ ,  $Nm$  und  $Np$ .

Die am Disthen durchgeführten Untersuchungen umfaßten, wie beschrieben, die Bestimmung folgender geometrischer Elemente:  $\perp(100)$ ,  $\perp(010)$ ,  $\perp(001)$ ,  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$ . Die Mittelwerte der in Tabelle II, V, sowie im Abschnitt d) dieses Kapitels angeführten Resultate der Einzeluntersuchungen sind folgende:

Symbole	Koordinaten $Ng$ , $Nm$ , $Np$	Zahl der Einzeluntersuchungen
$\perp(100)$	$88,92^{\circ}; 89,79^{\circ}; 1,50^{\circ}$	13
$\perp(010)$	$62,39^{\circ}; 32,68^{\circ}; 74,06^{\circ}$	12
$\perp(001)$	$30,66^{\circ}; 61,71^{\circ}; 79,87^{\circ}$	6
$[100]$	$89,65^{\circ}; 71,50^{\circ}; 18,70^{\circ}$	5
$[010]$	$61,00^{\circ}; 29,08^{\circ}; 89,35^{\circ}$	6
$[001]$	$29,18^{\circ}; 60,89^{\circ}; 88,98^{\circ}$	12

Beim Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man folgende wahrscheinlichsten Werte für die Koordinaten der einzelnen geometrischen Elemente:

$\perp (100)$ . . . . .	$88^{\circ} 45' 27''$ ; $89^{\circ} 45' 30''$ ; $1^{\circ} 16' 28''$
$\perp (010)$ . . . . .	$62^{\circ} 21' 17''$ ; $32^{\circ} 38' 28''$ ; $74^{\circ} 2' 14''$
$\perp (001)$ . . . . .	$30^{\circ} 34' 3''$ ; $61^{\circ} 34' 28''$ ; $79^{\circ} 48' 50''$
$[100]$ . . . . .	$89^{\circ} 38' 53''$ ; $71^{\circ} 24' 8''$ ; $18^{\circ} 36' 5''$
$[010]$ . . . . .	$60^{\circ} 57' 52''$ ; $29^{\circ} 2' 39''$ ; $89^{\circ} 20' 57''$
$[001]$ . . . . .	$29^{\circ} 9' 20''$ ; $60^{\circ} 51' 56''$ ; $88^{\circ} 58' 44''$

Diese Angaben sind in stereographischer Projektion in das Diagramm Fig. 10 eingezeichnet.

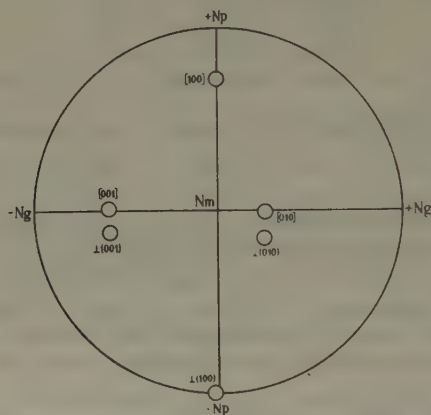


Fig. 10. Diagramm der kristallographischen Hauptelemente des Disthens.

### 6. Die Brechungsindices des Disthens.

Die Brechungsindices wurden an fein polierten, nach (100) hergestellten Präparaten bestimmt, die — wie bereits erwähnt — fast genau der Ebene  $NgNm$  der Indikatrix entsprechen. Die Messungen wurden mittels des Kleinschen Totalreflektometers (20, Fig. 700) in einfarbigem *Li*-, *Na*- und *Tl*-Licht ausgeführt.

Auf einem völlig farblosen Disthen von Prilepec — Dünnschliff 7 in Tabelle II — ergaben die Bestimmungen folgende Werte:

Tabelle VI. Disthen von Prilepec.

	$Np$	$Nm$	$Ng$	$Ng-Np$	$Ng-Nm$	$Nm-Np$
<i>Li</i> -Licht	1,7093	1,7183	1,7249	0,0156	0,0066	0,0090
<i>Na</i> -Licht	1,7131	1,7219	1,7285	0,0154	0,0066	0,0088
<i>Tl</i> -Licht	1,7164	1,7254	1,7320	0,0156	0,0066	0,0090

In der obigen Tabelle sind auch die den gemessenen Brechungsindices entsprechenden Doppelbrechungen  $Ng-Np$ ,  $Ng-Nm$  und  $Nm-Np$  angeführt.

Tabelle VII bezieht sich auf einen blaugefärbten Disthen von Prilepec.

Tabelle VII. Disthen von Prilepec.

	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Ng—Np</i>	<i>Ng—Nm</i>	<i>Nm—Np</i>
<i>Li</i> -Licht	1,7095	1,7181	1,7250	0,0155	0,0069	0,0086
<i>Na</i> -Licht	1,7133	1,7219	1,7288	0,0155	0,0069	0,0086
<i>TL</i> -Licht	1,7165	1,7257	1,7323	0,0158	0,0066	0,0092

Wie ein Vergleich der Tabellen VI und VII zeigt, haben der farblose und der blaugefärbte Disthen gleiche Brechungsindices. In Kapitel 5 wurde schon festgestellt, daß die erwähnten Disthenvarietäten auch betreffend die Lage ihrer optischen Elemente im Kristallgebäude keine Unterschiede aufweisen. Besonders schön zeigten dies Messungen, welche an einigen dicken nach (100) hergestellten Schliften (Tabelle II), die farblose und blaue Partien aufwiesen, ausgeführt wurden. Diese Erkenntnis kann man verallgemeinern und sagen, daß sich die farblosen und blaugefärbten Disthene optisch ganz gleich verhalten. Eine Ausnahme besteht nur bezüglich des Pleochroismus, welchen man nur an blaugefärbten Disthenvarietäten findet.

Vergleichshalber wurden auch die Brechungsindices auf einem Präparat des Disthens vom Monte Campione (Schweiz) gemessen (Tabelle VIII).

Tabelle VIII. Disthen vom Monte Campione.

	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Ng—Np</i>	<i>Ng—Nm</i>	<i>Nm—Np</i>
<i>Li</i> -Licht	1,7094	1,7185	1,7252	0,0158	0,0067	0,0091
<i>Na</i> -Licht	1,7133	1,7221	1,7289	0,0156	0,0068	0,0088
<i>TL</i> -Licht	1,7165	1,7257	1,7322	0,0157	0,0065	0,0092

Infolge der guten Spaltbarkeit und großen Härte des Disthens ist die Herstellung von Keilen, wie sie zur Bestimmung der Brechungsindices nach der Methode der Minimalablenkung erforderlich sind, ziemlich schwierig. Nur einer der aus dem Disthen von Prilepec hergestellten Keile war einwandfrei und wurde daher zur Bestimmung von *Ng* herangezogen. Der brechende Winkel dieses Keiles war  $\alpha = 32^\circ 1' 30''$ . Als Resultat ergab sich:

$$\begin{aligned} Ng &= 1,7252 \text{ im } Li\text{-Licht,} \\ Ng &= 1,7288 \text{ im } Na\text{-Licht,} \\ Ng &= 1,7326 \text{ im } TL\text{-Licht.} \end{aligned}$$

Von den wenig zahlreichen und teilweise unvollständigen Literaturangaben (16, S. 186; 18, S. 778; 17b, S. 684; 38, S. 354; 19, S. 314; 29, S. 7) für die Brechungsindices des Disthens stimmen alle mit den

bei diesen Untersuchungen gefundenen Werten überein. Eine Ausnahme bildet nur der von Wülfing angegebene Wert für  $Np$ , wovon später bei Bestimmung der Doppelbrechung des Disthens die Rede sein wird.

### 7. Der Achsenwinkel und das optische Symbol des Disthens.

Der optische Achsenwinkel wurde auf parallel zu (100) hergestellten Schliffen bestimmt, welche dem zur spitzen Bisektrix  $Np$  senkrecht stehenden Schnitte fast genau entsprechen. Die Messungen wurden mittels des optischen Universalapparates der Firma R. Fuess (20, Fig. 715) in  $\alpha$ -Monobromnaphthalin ausgeführt. Die Dispersion ist sehr schwach, und zwar  $\varrho > \nu$ ; sie ist geneigt und gekreuzt.

Der in Tabelle II unter 7 sowie in Tabelle VI angeführte, aus farblosem Disthen hergestellte Schliff ergab folgende Werte:

$$2Vp = 82^\circ 20' \text{ im Li-Licht,}$$

$$2Vp = 82^\circ 15' \text{ im Na-Licht}$$

$$2Vp = 82^\circ 13' \text{ im Tl-Licht.}$$

Das in Tabelle VII berücksichtigte blau gefärbte Disthenpräparat zeigte für  $2V$ :

$$2Vp = 82^\circ 17' \text{ im Li-Licht}$$

$$2Vp = 82^\circ 11' \text{ im Na-Licht}$$

$$2Vp = 82^\circ 8' \text{ im Tl-Licht.}$$

Für das Präparat des Disthens vom Monte Campione (Tabelle VIII) erhält man:

$$2Vp = 82^\circ 21' \text{ im Li-Licht}$$

$$2Vp = 82^\circ 14' \text{ im Na-Licht}$$

$$2Vp = 82^\circ 12' \text{ im Tl-Licht.}$$

Aus dem scheinbaren Winkel  $2H_a$ , welcher von O. Korn (39, S. 596) am Disthen aus demselben Fundorte (Gotthard) bestimmt wurde, erhält man unter Berücksichtigung des Wertes für den Brechungsindex von  $Nm$  aus Tabelle VIII mit der optischen Dispersion nicht übereinstimmende Resultate:

$$2Vp = 80^\circ 28\frac{1}{2}' \text{ im Li-Licht}$$

$$2Vp = 81^\circ 37' \text{ im Na-Licht.}$$

E. Wülfing gibt (17c, S. 696) neben dem scheinbaren (im Wasser) und wahren Achsenwinkel im Na-Licht auch die scheinbaren Winkel im Wasser für Li- und Tl-Licht an. Bedient man sich der  $Nm$ -Werte aus Tabelle VIII und nimmt an, daß bei Wülfings Messungen die Brechungsindices des Wassers im Li-Licht 1,3306 und im Tl-Licht 1,3347



gleich gesetzt werden können (siehe 40, S. 603, Tabelle), so gelangt man rechnerisch zu folgenden Werten für den wahren Achsenwinkel:

$$2Vp = 82^{\circ} 15' \text{ im } Li\text{-Licht und}$$

$$2Vp = 82^{\circ} 6' \text{ im } Tl\text{-Licht.}$$

Wülfings Untersuchungen decken sich demnach mit den vom Verfasser durchgeführten.

Das erste und zweite der in diesem Kapitel angeführten Präparate dienten auch zur Bestimmung des Dispersionswinkels<sup>1)</sup> in konvergentem Lichte auf dem Theodolitmikroskop (über die Bestimmungsweise vergleiche 21, S. 368—371). Das optische Symbol des Disthens ergab sich

$$\text{an dem ersten Präparat zu } 33\frac{1}{2}^{\circ}. 82\frac{1}{4}^{\circ}. 27\frac{1}{2}^{\circ}$$

$$\text{an dem zweiten Präparat zu } 34\frac{1}{2}^{\circ}. 82\frac{1}{4}^{\circ}. 27\frac{1}{4}^{\circ}.$$

W. J. Sokolow (41, S. 297) gibt für den Disthen aus den Borissowschen Bergen, Kyschtym, Ural folgendes Symbol an:

$$30^{\circ}. 82^{\circ}. - 20^{\circ}.$$

### 8. Die Doppelbrechung des Disthens.

Trotzdem die Doppelbrechung bereits auf Grund der Brechungsindices bekannt war, wurde sie noch direkt nach der Kompensatormethode bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden den Symmetrieebenen der Indikatrix fast parallel orientierte Schriffe verwendet. Das Präparat wurde so eingestellt, daß die Symmetrieebene der Indikatrix senkrecht zur Tubusachse des Theodolitmikroskopes zu liegen kam, was durch geringfügige Neigungen um die *J*- und *H*-Achse des Mikroskopes leicht zu bewerkstelligen war. Mittels des Berekschen Kompensators wurde dann der Gangunterschied im *Na*-Licht festgestellt. An der gleichen Stelle, welche zur Bestimmung des Gangunterschiedes diente, wurde nach der Methode Professor W. W. Nikitins (37, S. 350ff.) auch die Präparatdicke gemessen; da die Spaltrisse auf dem Disthen sehr scharf ausgeprägt sind, waren die Resultate sehr gut.

Für die Bestimmung der Doppelbrechung *Ng*—*Nm* dienten vollkommen ebene Spaltstücke des Disthens nach (400), welche folgende Resultate gaben:

1) Die Bestimmung wurde mittels des Theodolitmikroskopes der Firma R. Fuess mit synchroner Nicolführung (Neukonstruktion mit dem durch Zahntriebbewegung in der Höhe verstellbaren Polarisator) im Besitze des mineralogischen Instituts der Universität Ljubljana ausgeführt, weil man die Erscheinung der Achsendispersion mit dem erwähnten Mikroskop wesentlich schärfer beobachten konnte als mit dem Theodolitmikroskop der Firma C. Zeiss, welches sonst zu den theodolitmikroskopischen Untersuchungen des Disthens verwendet wurde.

$Ng-Nm = 0,0069$	an dem Präparat mit der Dicke	$0,1679$	mm
»	$= 0,0067$	»	»
»	$= 0,0066$	»	»

Die Werte der Doppelbrechung  $Nm-Np$  finden sich in Tabelle V.  $Ng-Np$  wurde an mehreren dieser Ebene nahezu parallelen Präparaten bestimmt. Der Winkel zwischen der Schlifffnormale  $n$  und  $Nm$  betrug  $11\frac{1}{2}^\circ-6^\circ$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle IX festgehalten. Das in dieser Tabelle unter 5 geführte Präparat diente auch zu den in Kapitel 5, Abschnitt d) beschriebenen Messungen.

Tabelle IX. Disthen von Prilepec.

Nr.	$Ng-Np$	Dicke in mm	Winkel $n : Nm$
1	0,0154	0,0451	$4\frac{1}{2}^\circ$
2	0,0158	0,1345	$6^\circ$
3	0,0155	0,1406	$2^\circ$
4	0,0154	0,1083	$3\frac{1}{2}^\circ$
5	0,0156	0,1351	$4\frac{1}{2}^\circ$

Die Größe der Doppelbrechung ist von der Wellenlänge des Lichtes so wenig abhängig, daß die Schwankungen noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. An dickeren Präparaten jedoch konnte bestimmt werden, in welchem Sinne sich die Doppelbrechung des Disthens für verschiedene Wellenlängen ändert, da in letzteren die Kompensationsstreifen unabhängig davon, ob die Schlitze nach der Ebene  $NgNp$  oder nach  $NgNm$  bzw.  $NmNp$  hergestellt wurden, auf ihrer Außenseite blau und auf der Innenseite gelbrot gefärbt sind. Dies bedeutet, daß die Doppelbrechungswerte  $Ng-Np$ ,  $Ng-Nm$  und  $Nm-Np$  des Disthens beim Übergang vom roten zum blauen Spektralende etwas abnehmen.

Die auf mehreren Schliffen direkt bestimmten Doppelbrechungen  $Ng-Np$ ,  $Ng-Nm$  und  $Nm-Np$  stimmen mit den aus den Brechungsindices erhaltenen Werten (siehe die Tabellen VI, VII und VIII) gut überein, sie weichen jedoch teilweise von Wülfings Angaben ab. Während nämlich die Angaben für  $Ng$  und  $Nm$ , daher auch für die Doppelbrechung  $Ng-Nm$ , sehr gut übereinstimmen, zeigen die Werte für  $Np$  und im Zusammenhang damit jene für  $Ng-Np$  und  $Nm-Np$  bedeutende Unterschiede. Dieser Unterschied ist jedoch, wie gezeigt werden wird, nur scheinbar.

Wülfing berechnete  $Np$  aus  $Ng$ ,  $Nm$  und  $2V$ . Der Verfasser konnte nun unter Zuhilfenahme des von A. K. Boldyrew konstruierten Diagramms (42, Taf. VIII; 37, Taf. VII) nachweisen, daß Wülfing bei seinen Berechnungen ein Fehler unterlaufen ist.

Aus Wülfings Angaben folgt nämlich:

$$Ng - Nm = 0,0068 \quad \text{und}$$

$$Nm - Np = 0,0051.$$

Diesen Werten entspricht nach dem Boldyrewschen Diagramm  $2V = +82^\circ$ , der Disthen müßte daher optisch positiv sein.

Es ist anzunehmen, daß E. Wülfing den Wert von  $Np$  nach einer der Formeln, welche für die Hälfte des Achsenwinkels über der Richtung  $Ng$ , also für  $Vg$  (siehe 40, S. 120) gelten, berechnete. Der Wülfingschen Angabe für  $2Vp = 82^\circ 10'$  (*Na*-Licht) würde  $Vg = 90^\circ - Vp = 48^\circ 55'$  entsprechen.

Anstatt dieses Wertes legte er jedoch  $\frac{82^\circ 10'}{2} = 41^\circ 5'$  seinen Berechnungen zugrunde. Er erhielt daher für  $Np$  den zu hohen Wert 1,7171. Bei richtig durchgeführter Rechnung erhält man ausgehend von Wülfings Werten

$$Ng = 1,7290; Nm = 1,7222 \quad \text{und} \quad 2Vp = 82^\circ 10'$$

für  $Np = 1,7134$  und  $Ng - Np = 0,0156$  bzw.  $Nm - Np = 0,0088$ .

Diese Resultate stimmen mit jenen des Autors sowie der übrigen Forscher gut überein.

### 9. Bestimmung der Auslöschungsschiefen.

Die Auslöschungsschiefe wurde auf den nach (100), (010) und (001) hergestellten Dünnschliffen im *Na*-Licht bestimmt.

Vier verschiedene nach (100) hergestellte Schiffe des Disthens von Prilepec zeigten nachstehende der Richtung  $n_g$  gegen [001] entsprechende Auslöschungsschiefen:  $29^\circ 30'$ ;  $29^\circ 29'$ ;  $29^\circ 48'$ ;  $29^\circ 18'$ ; ein Präparat vom Monte Campione ergab  $29^\circ 56'$ . Diese Auslöschungsrichtung entspricht gleichzeitig der Spur der optischen Achsenebene und verläuft durch den spitzen Winkel zwischen [001] und [010].

Auf der Fläche (010) betrug in vier Präparaten die Auslöschungsschiefen  $n_g \wedge [001]$ :  $4^\circ 38'$ ;  $4^\circ 43'$ ;  $4^\circ 38'$ ;  $4^\circ 42'$ ;  $n_g$  verläuft auf der Fläche (010) durch den stumpfen Winkel zwischen den Achsen [001] und [100].

In den der Fläche (001) parallelen Dünnschliffen wurden die Auslöschungsschiefen gegen die Achsen [100] und [010] bestimmt. Auf einem dieser Dünnschliffe betrug der mittels Spaltrisse gefundene Winkel  $[100] : [010] = 105^\circ 50'$ .

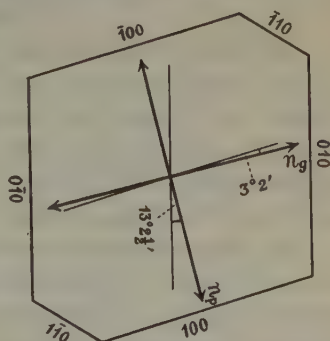


Fig. 11. Auslöschungsschiefe des Disthens auf (001).

Die Auslöschungsschiefe für  $n_p$  gegen [100] betrug  $13^\circ 2\frac{1}{2}'$ , für  $n_g$  gegen [010] dagegen  $3^\circ 2'$ . Diese Verhältnisse veranschaulicht Fig. 11.

Ein anderes auch nach (001) hergestelltes Präparat mit dem Winkel [100]: [010] =  $105^\circ 7'$  ergab die Auslöschungsschiefen  $12^\circ 34'$  und  $3^\circ 14'$ .

Aus der bekannten gegenseitigen Lage der geometrischen und der optischen Elemente und der Größe des optischen Achsenwinkels kann man nach der Biot-Fresnelschen Regel die Auslöschungsschiefe auf verschiedenen Flächen berechnen. Für den Disthen erhält man:

für die Auslöschungsschiefe auf der Fläche	(100)	. .	$29^\circ 8'$
» » » » » »	(010)	. .	$4^\circ 26'$
» » » » » »	(001)	. .	$2^\circ 14' \text{ u. } 13^\circ 9'$

Zur Berechnung der Auslöschungsschiefen wurde als Achsenwinkel  $2V_p = 82^\circ 13'$  (Mittel von zwei im Kapitel 8 für Disthen von Prilepec angeführten Messungen) angenommen.

Die Berechnung nach der Biot-Fresnelschen Regel führt also zu Resultaten, die mit den Meßergebnissen des Autors übereinstimmen.

### 10. Pleochroismus.

Infolge des schwach ausgeprägten Pleochroismus der blau gefärbten Disthene von Prilepec kann diese Eigenschaft nur in dicken Schliffen (0,3—1,3 mm) deutlich wahrgenommen werden. Mehrere Präparate zeigten folgendes Verhalten:

$Ng$  = deutlich blau,  
 $Nm$  = bläulich,  
 $Np$  = farblos.

### 11. Die Untersuchung der Zwillingsgesetze des Disthens nach der Fedorow-Methode.

Zu diesen Untersuchungen dienten gewöhnlich Dünnschliffe, welche der zu [010] normalen Lage annähernd parallel hergestellt wurden. Unter dem Theodolitmikroskop zeigten diese Präparate ein ähnliches Verhalten, wie die nach (010) hergestellten. Da die Schliffebene der erwähnten Präparate von der Symmetrieebene  $NgNp$  stark abweicht, wurden alle Messungen zwischen Segmenten mit  $n_{Na} = 1,7176$  ausgeführt.

Die Bezeichnungen sind die gleichen wie im Kapitel 5; außerdem bedeutet  $B$  die Zwillingsachse und  $D$  die Normale auf die Verwachsungsebene. Die hinter den Buchstaben stehenden Zahlen 1, 2, 3 oder  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  usw. geben an, welchem der Individuen des Zwillinges das betreffende Element zukommt, während bei einem Individuum auftretende verschiedene Spaltbarkeiten durch Striche hinter dem betreffenden Buchstaben ge-



kennzeichnet sind, z. B.  $S'_3$  und  $S''_3$ .  $Ng$ ,  $Nm$  und  $Np$  sind in den Figuren mit  $G$ ,  $M$  und  $P$  bezeichnet.

a) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse  $\perp (100)$ .

Die Meßergebnisse werden im Stereogramm Fig. 12 veranschaulicht. Die Verwachsungsebene ist den Spaltrissen  $S'_1$  und  $S'_2$  parallel.

Aus dem Beobachtungsstereogramm folgt, daß in der Lage der Indikatrix in beiden verzwilligten Individuen fast kein Unterschied besteht. Dies ist dadurch bedingt, daß die Zwillingssachse fast mit der Achse  $Np$  zusammenfällt.  $S'_1$  und  $S'_2$  wurden in Fig. 12 wie auch in weiteren Figuren nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit in der Umgebung von  $\perp (100)$  zu wahren.

Die Koordinaten für die einzelnen Richtungen betragen:

$$\begin{aligned} S'_1 &= 88\frac{1}{2}^\circ; 89^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ \\ S'_2 &= 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{4}^\circ; 2^\circ \quad \text{Mittelwert } 88\frac{1}{2}^\circ; 89^\circ; 2^\circ - \perp (100). \end{aligned}$$

Dasselbe gilt auch für die Zwillingssachse  $B_{1/2} = \perp (100)$  und für die Verwachsungsfläche  $D_{1/2} = \perp (100)$ .

$$\begin{aligned} S''_1 &= 33\frac{1}{2}^\circ; 58\frac{3}{4}^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ \\ S''_2 &= 33^\circ; 59\frac{1}{4}^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ \quad \text{Mittelwert } 33^\circ; 59^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ - \perp (001). \\ S'_1 S''_1 &= (100) : (001) = 78\frac{3}{4}^\circ \\ S'_2 S''_2 &= (100) : (001) = 77\frac{3}{4}^\circ \\ S'_1 S''_2 &= (001)_1 : (001)_2 = 23^\circ. \end{aligned}$$

b) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingssachse  $[010]$ .

Die Meßergebnisse stellt Fig. 13 dar.

Die einzelnen Richtungen haben folgende Koordinaten:

$$\begin{aligned} S'_1 &= 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{4}^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ \\ S'_2 &= 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{4}^\circ; 2^\circ \end{aligned}$$

$$\text{Mittelwert } 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{4}^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ - \perp (100).$$

Fast die gleichen Koordinaten bekommt man auch für  $D_{1/2} = \perp (100)$ .

$$\begin{aligned} S''_1 &= 30^\circ; 64\frac{1}{4}^\circ; 80\frac{1}{2}^\circ \\ S''_2 &= 32^\circ; 60^\circ; 80\frac{1}{4}^\circ \end{aligned}$$

$$\text{Mittelwert } 31^\circ; 64^\circ; 80\frac{1}{4}^\circ - \perp (001)$$

$$S'_1 S''_1 = 79\frac{1}{4}^\circ, S'_2 S''_2 = 78\frac{3}{4}^\circ.$$

Für die Zwillingssachse, welche in der Verwachsungsebene liegt, findet man:

$$B_{1/2} = 60\frac{1}{2}^\circ; 29\frac{3}{4}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ - [010].$$

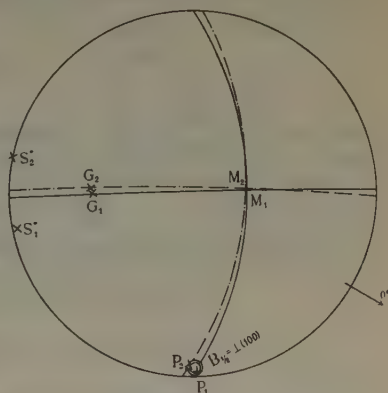


Fig. 12. Beobachtungsstereogramm des Disthenzwillings nach  $\perp (100)$ .

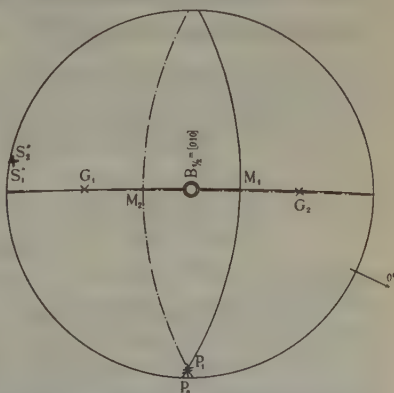


Fig. 13. Beobachtungsstereogramm des Disthenzwillings nach  $[010]$ .

c) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsachse  $\frac{\perp [040]}{(100)}$ .

Das Stereogramm Fig. 14 umfaßt die Meßergebnisse dieses Zwillings. Die Normale auf die Verwachsungsebene  $D_{1/2}$  fällt mit  $S'_1$  und  $S'_2$  zusammen. Aus dem Beobachtungsstereogramm folgen die Koordinaten:

$$S'_1 = 88^\circ; 89^\circ; 2^\circ \quad \text{Mittelwert } 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ - \perp (100)$$

$$S'_2 = 89\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4^\circ$$

$$S''_1 = 32\frac{3}{4}^\circ; 59^\circ; 80\frac{1}{2}^\circ \quad \text{Mittelwert } 32^\circ; 60\frac{1}{2}^\circ; 80^\circ - \perp (001)$$

$$S''_2 = 30\frac{1}{2}^\circ; 61\frac{1}{2}^\circ; 79\frac{3}{4}^\circ$$

$$S'_1 S'_1 = 78\frac{1}{4}^\circ \text{ und } S'_2 S'_2 = 79^\circ$$

$$S'_1 S'_2 = (001)_1 : (001)_2 = 22\frac{1}{2}^\circ.$$

Die Zwillingsachse befindet sich in der Verwachsungsebene; ihre Koordinaten sind

$$B_{1/2} = 31^\circ; 59^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ - \frac{\perp [040]}{(100)}.$$

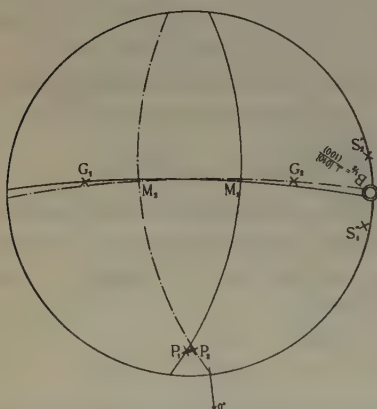


Fig. 14. Beobachtungsstereogramm des Disthenzwillings nach  $\frac{\perp [040]}{(100)}$ .



Fig. 15. Beobachtungsstereogramm des Disthenzwillings nach  $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ .

d) Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsachse  $\perp (\bar{1}\bar{2}1)$ .

Die Messungen ergaben die in Fig. 15<sup>1)</sup> festgehaltenen Resultate.

Aus dem Stereogramm ersieht man:

$$S'_1 = 89\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4^\circ \quad \text{Mittelwert } 88\frac{1}{2}^\circ; 89^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ - \perp (100)$$

$$S'_2 = 87\frac{1}{2}^\circ; 89^\circ; 2\frac{1}{2}^\circ$$

$$S''_1 = 63^\circ; 33\frac{3}{4}^\circ; 72\frac{1}{2}^\circ$$

$$S''_2 = 62\frac{1}{2}^\circ; 33^\circ; 73^\circ$$

$$\text{Mittelwert } 62\frac{1}{2}^\circ; 33\frac{1}{2}^\circ; 72\frac{1}{2}^\circ - \perp (010)$$

1) Da der große Neigungswinkel der Spaltrisse  $S'_1$  bei Verwendung von Segmenten mit  $n_{Na} = 1,7176$  ein zu unklares Bild verursacht hätte, wurden die Messungen unter Zuhilfenahme von Segmenten mit  $n_{Na} = 1,5228$  durchgeführt und gaben  $42\frac{1}{2}^\circ$  als Resultat. Hieraus folgt unter Berücksichtigung des Unterschiedes im Brechungsvermögen der Segmente und des Disthens (37, Tafel III)  $36\frac{1}{2}^\circ$  als richtiger Neigungswinkel der Spaltrisse.

Für die beiden Individuen kann die Richtung [001] aus (100) und (010) konstruiert werden.

$$[001]_1 = 29\frac{1}{2}^\circ; 60\frac{1}{4}^\circ; 88\frac{3}{4}^\circ$$

$$[001]_2 = 29\frac{3}{4}^\circ; 60\frac{1}{4}^\circ; 87^\circ$$

$$\begin{array}{l} D_{1/2} \quad 40\frac{1}{2}^\circ; 67\frac{3}{4}^\circ; 59\frac{1}{4}^\circ \\ \quad 2 \quad 39\frac{3}{4}^\circ; 66\frac{3}{4}^\circ; 60^\circ \end{array} \quad \text{Mittelwert } 40^\circ; 67\frac{1}{4}^\circ; 59\frac{1}{2}^\circ$$

$$B_{1/2} = 40^\circ; 67^\circ; 59\frac{1}{2}^\circ.$$

Wird das Beobachtungstereogramm so gedreht, daß [001] eines der beiden verzwilligten Individuen in den Mittelpunkt des Grundkreises fällt, dann kommt  $D_{1/2}$  bzw.  $B_{1/2}$  bei richtiger Lage des Kristalls, d. h. wenn die Richtungen  $\perp(100)$ ,  $\perp(010)$ ,  $Ng$ ,  $Nm$  und  $Np$  die ihnen zukommenden Stellen einnehmen, in den linken hinteren Quadrant der Projektion zu liegen. Das Symbol für  $D_{1/2}$  bzw.  $B_{1/2}$  muß also die Form  $(hkl)$  haben. Nach dem Stereogramm schließen  $D_{1/2}$  bzw.  $B_{1/2}$  mit (100), (010) und [001] jedes Individuums folgende Winkel ein:

$$D_{1/2} : (100)_1 = 59^\circ \quad \text{Mittelwert } D_{1/2} : (\bar{1}00) = 60\frac{1}{4}^\circ$$

$$D_{1/2} : (100)_2 = 61\frac{1}{2}^\circ$$

$$D_{1/2} : (010)_1 = 34^\circ \quad \text{Mittelwert } D_{1/2} : (0\bar{1}0) = 33\frac{3}{4}^\circ$$

$$D_{1/2} : (010)_2 = 33\frac{1}{2}^\circ$$

$$D_{1/2} : [001]_1 = 60\frac{1}{4}^\circ \quad \text{Mittelwert } D_{1/2} : [001] = 60\frac{1}{4}^\circ$$

$$D_{1/2} : [001]_2 = 60\frac{3}{4}^\circ$$

$$B_{1/2} : (100)_1 = 59\frac{3}{4}^\circ \quad \text{Mittelwert } B_{1/2} : (\bar{1}00) = 60\frac{1}{4}^\circ$$

$$B_{1/2} : (100)_2 = 60\frac{3}{4}^\circ$$

$$B_{1/2} : (010)_1 = 33\frac{1}{2}^\circ \quad \text{Mittelwert } B_{1/2} : (0\bar{1}0) = 33\frac{3}{4}^\circ$$

$$B_{1/2} : (010)_2 = 34^\circ$$

$$B_{1/2} : [001]_1 = 60\frac{1}{4}^\circ \quad \text{Mittelwert } B_{1/2} : [001] = 60\frac{1}{4}^\circ$$

$$B_{1/2} : [001]_2 = 60\frac{3}{4}^\circ$$

Aus diesen Werten ergibt sich  $(hkl)$  zu  $(\bar{1}\bar{2}1)$ . Derart ist mittels der Fedorow-Methode das Bestehen des Zwillingsgesetzes  $\perp(\bar{1}\bar{2}1)$  klar bewiesen.

Zum Vergleich sind hier noch die entsprechenden Winkel, wie sie aus Raths Achsenelementen des Disthens hervorgehen, angegeben:

$$(\bar{1}\bar{2}1) : (\bar{1}00) = 59^\circ 2'; (\bar{1}\bar{2}1) : (0\bar{1}0) = 35^\circ 22'; (\bar{1}\bar{2}1) : [001] = 60^\circ 22'.$$

Das Beobachtungstereogramm zeigt außerdem, daß der einspringende Winkel, den die Flächen (100) beider Einzelindividuen bilden,  $59\frac{1}{2}^\circ$  mißt (nach Rath  $61^\circ 56'$ ) und daß die [001]-Achsen beider Individuen sich unter einem Winkel von  $59\frac{1}{4}^\circ$  (nach Rath  $59^\circ 16'$ ) schneiden.

#### e) Unrichtigkeit der Annahme des Zwillingsgesetzes nach $\perp(\bar{3}08)$ .

Schon hinsichtlich des komplizierten Symbols  $(\bar{3}08)$  verdient die Untersuchung dieses Zwillings besondere Aufmerksamkeit. Der Theorie der Zwillingskristalle gemäß ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Zwillingen mit Elementen, deren Symbole kompliziert sind, gering. Einleitend wurde schon erwähnt, daß die angeblichen Zwillinge nach diesem Gesetz nur selten wahrgenommen wurden; Rath, welcher als erster dieses Gesetz erwähnt, betont ausdrücklich (5, S. 10) die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen der Zwillinglamellen nach demselben. M. Bauer

(2, S. 254) gibt an, das System der Lamellen nach (308) auch beobachtet zu haben, jedoch so unklar, daß ihm ihr Auftreten nicht sicher schien. Nach Lacroix (26, S. 67) beobachtet man diese Zwillinge unter dem Mikroskop leicht als zahlreiche hemitrope Lamellen, welche in verschiedenen Partien desselben Kristalls oftmals miteinander nicht korrespondieren. Nach Mügges Untersuchungen (27) liegen hier nicht Zwillinge vor, sondern Knickungs- und Biegungserscheinungen um die Richtung  $f = \frac{\perp [001]}{(100)}$ .

Die Beobachtungen am Disthen von Prilepec bestätigen Mügges Meinung.

An etwa zehn Kristallen des Disthens von Prilepec waren die beiden Individuen derart vereinigt, daß man sich die Lage des einen Individuums aus jener des andern nur durch Drehung eines Individuums um die Richtung  $f$  um  $4^\circ - 9^\circ$  erklären kann. So groß war nämlich — bei (nach Augenmaß) gleichgerichteten [010]-Achsen beider Individuen — der von den Flächen (100) beider Individuen eingeschlossene Winkel. Auf Grund von ausschließlich goniometrischen Untersuchungen von Exemplaren, an welchen die Flächen (001) nicht vorkommen, könnte man schließen, daß hier Zwillinge vorliegen, in welchen ein Individuum um  $180^\circ$  um die Richtung  $\perp (\bar{h}0l)$  gedreht ist. Daß im erwähnten Falle keine Zwillinge vorliegen, vielmehr das eine Individuum um die Richtung  $f$  gedreht ist, folgt aus der Feststellung, daß in jenen Exemplaren, an welchen die Flächen (001) entwickelt waren, der von letzteren eingeschlossene Winkel jenem zwischen den Flächen (100) beider Individuen gleich ist. Es muß außerdem bemerkt werden, daß die Zwillingsachse in dem nach der Fedorow-Methode erhaltenen Beobachtungstereogramm nicht konstruiert werden konnte.

Die beiden Individuen waren in der erwähnten Kombination gewöhnlich in der Richtung der [001]-Achse gleich lang, während in den Richtungen der [010]- und [100]-Achse eines der Individuen wesentlich kleiner war. Es sah aus, als ob das kleinere Individuum auf der Fläche (100) in das größere eingedrückt worden wäre.

In den Dünnschliffen des Disthens von Prilepec, welche der auf [010] senkrechten Ebene fast parallel sind, können öfters breitere oder schmalere nach der Fläche ( $\bar{h}0l$ ) eingelagerte Lamellen beobachtet werden. Unter dem Theodolitmikroskop wurden an verschiedenen Dünnschliffen für den Winkel, welchen die Normale  $n$  auf diese Fläche mit jener auf (001) bildet, in den Grenzen  $14^\circ - 20^\circ$  schwankende Werte gemessen. Dies würde indessen der Größe des Winkels (308) : (001) entsprechen, welcher nach Raths Achsenelementen  $17^\circ 46\frac{1}{2}'$  beträgt. Unter dem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet man sogar in den erwähnten Dünnschliffen fast symmetrische, für Zwillinge charakteristische Auslöschung. Die mittels des Theodolitmikroskopes ausgeführten Untersuchungen zeigen indessen, daß man auch hier nicht mit Zwillingen zu tun hat, sondern daß — ähnlich wie früher — eine größere oder kleinere Drehung um die Richtung  $f$  vorliegt.

Die fast symmetrische Auslöschung kann durch die beinahe senkrechte Stellung von  $Np$  zur Fläche (100) des Disthens leicht erklärt werden. Da Lacroix (26, S. 67) auf Grund von Beobachtungen unter einem gewöhnlichen Mikroskop das Auftreten von Zwillingslamellen nach (308) feststellte, dürfte seine Angabe durch dieselben Umstände bedingt sein. Dies um so mehr, als er selbst angibt, daß diese Lamellen oftmals in verschiedenen Teilen desselben Kristalls einander nicht entsprechen.



## f) Mehrfache Zwillinge.

Der Disthen von Prilepec weist auch Zwillingsexemplare auf, in welchen drei oder mehrere Individuen nach verschiedenen Gesetzen zusammengewachsen sind. Zu diesen zählt auch das im Kapitel 3e) beschriebene Exemplar (Fig. 9). Nachstehend finden sich Angaben über die nach der Fedorow-Methode ermittelten Gesetze für die beobachteten Zwillingstöcke.

Ein Zwillingsskorn nach dem Gesetz  $[010]$  zeigte bei mikroskopischer Untersuchung, daß es eigentlich ein Drilling war; zwischen zwei großen nach  $[010]$  verzwilligten Individuen fand sich nämlich eine dünne nach  $(100)$  eingelagerte und mit einem der großen Individuen nach  $\perp(100)$  verzwilligte Lamelle (ihre Breite betrug 0,06 mm). Letztere war daher mit dem andern großen Individuum nach

dem Gesetz  $\frac{\perp [010]}{(100)}$  verbunden. Es liegt demnach die Triade

$$\perp (100), [010] \text{ und } \frac{\perp [010]}{(100)}$$

vor. Die Verwachsungsebenen der einzelnen Zwillingspaare sind untereinander parallel.

Außerdem wurden in Dünnschliffen von Zwillingen nach  $[010]$  auch mehrmals in einem oder beiden verzwilligten Individuen Zwillinglamellen nach dem Gesetz  $\perp(001)$  beobachtet. Hier liegt die Triade

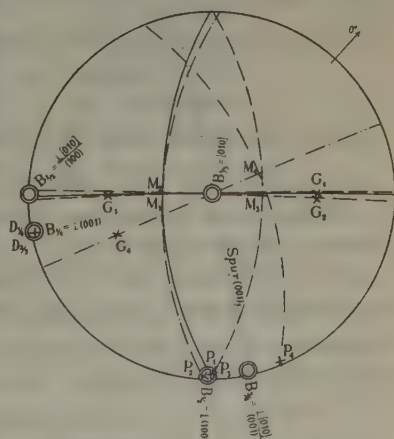
$$\perp (001), [010] \text{ und } \frac{\perp [010]}{(001)}$$

vor; Verwachsungsebenen sind die Flächen  $(100)$  und  $(001)$ .

Ein Dünnschliff wies sowohl die erste als die zweite Triade auf und soll hier ausführlicher beschrieben werden. Hierfür sprach auch der Umstand, daß in diesem Dünnschliff die Zwillinglamellen nach  $(001)$  so breit (die breitesten 0,09 mm) waren, daß nach der Fedorow-Methode der unzweifelhafte Beweis für die Existenz des Zwillingsgesetzes  $\perp(001)$  erbracht werden konnte.

Der erwähnte Dünnschliff war aus einem makroskopisch als Zwillings nach  $[010]$  erscheinenden Disthenkristall hergestellt worden. Die mikroskopische Untersuchung dieses fast senkrecht zur Achse  $[010]$  beider Individuen geschliffenen Präparates zeigte, daß zwischen den beiden Individuen (sie seien mit 1 und 3 bezeichnet) nach der Fläche  $(100)$  eine Lamelle 2 eingelagert ist, welche mit dem Individuum 1 nach  $\frac{\perp [010]}{(100)}$

verzwilligt ist. Die Breite dieser Lamelle betrug im Dünnschliff 0,27 mm. In das Individuum 1 waren nach  $(001)$  die Zwillinglamellen 4, und in das Individuum 3 nach derselben Fläche die Zwillinglamellen 5 eingelagert. Die Meßergebnisse sind im Stereogramm Fig. 16 festgehalten.



Die Lage von  $\perp(001)$  wurde als  $D_{1/4}$  bzw.  $D_{1/4}$  bestimmt. Diese Verwachsungsebenen waren im Dünnschliff so scharf ausgeprägt, daß sie ohne eingeschalteten Analysator beobachtet werden konnten. Da die Lamellen 5 zu schmal waren, konnten  $Ng$  und  $Np$  in ihnen nicht genau bestimmt werden.

Bei der Konstruktion der Zwillingssachse für die Individuen 1 (ausgezogene Linien) und 4 (Punkt-Punkt-Strich-Linien) findet man, daß diese mit der Normalen  $D_{1/4}$  auf die Verwachsungsebene (001) der beiden Individuen zusammenfällt. Die Koordinaten für  $D_{1/4}$  und  $B_{1/4}$  sind:

$$D \begin{array}{l} 1 \quad 33^\circ; 60^\circ; 78\frac{1}{2}^\circ \\ 4 \quad 32\frac{1}{2}^\circ; 60\frac{1}{2}^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ \end{array} \quad \text{Mittelwert } 32\frac{1}{2}^\circ; 60^\circ; 79^\circ - \perp(001)$$

$$B_{1/4} = 32\frac{1}{2}^\circ; 60^\circ; 78\frac{1}{2}^\circ - \perp(001).$$

Somit ist nach der Fedorow-Methode das Bestehen des Zwillingsgesetzes  $\perp(001)$  unwiderlegbar bewiesen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde dieses Zwillingsgesetz fast gleichzeitig von M. Bauer, G. Rath und P. Groth angegeben, während später O. Mügge (27) die Existenz dieses Gesetzes verneinte.

Die manchmal wahrnehmbaren parallel der Fläche (001) verlaufenden Streifungen auf den der Zone [001] angehörenden Flächen werden nicht allein durch die der Fläche (001) entsprechenden Spaltrisse verursacht, sondern oftmals auch durch die feinen nach dem eben erwähnten Zwillingsgesetze eingelagerten Lamellen.

Die miteinander durch parallele Verwachsungsebenen  $D_{1/2} = D_{2/1}$  verbundenen Individuen 1, 2 (Punkt-Strich-Linien) und 3 (Strich-Strich-Linien) stellen die Triade  $\perp(100)$ , [010] und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  dar. Die Zwillingssachse  $B_{1/2}$  fällt mit der Normalen auf die Verwachsungsebene  $D_{1/2} = D_{2/1}$  zusammen; die Zwillingssachsen  $B_{1/2}$  und  $B_{2/1}$  liegen in der Verwachsungsebene selbst. Für die Koordinaten  $D_{1/2} = D_{2/1}$ , für  $B_{1/2}$ ,  $B_{2/1}$  und  $B_{1/1}$  findet man aus dem Beobachtungstereogramm folgende Werte:

$$\begin{array}{l} 1 \quad 89^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ \\ D \quad 2 \quad 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4^\circ \quad \text{Mittelwert } 88\frac{1}{2}^\circ; 89^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ - \perp(100) \\ 3 \quad 88\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 2^\circ \end{array}$$

$$B_{1/2} = 88\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 4\frac{1}{2}^\circ - \perp(100)$$

$$B_{2/1} = 59\frac{1}{2}^\circ; 30\frac{1}{2}^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ - [010]$$

$$B_{1/1} = 30\frac{1}{2}^\circ; 59\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ - \frac{\perp[010]}{(100)}$$

Für  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  erhält man Koordinaten, welche der Richtung  $\perp(100)$  entsprechen. Dasselbe gilt auch für  $S_4$ .

Auf Grund der zwischen den Individuen 1, 3 und 4 herrschenden Beziehungen ergibt sich die Triade  $\perp(001)$ , [040] und  $\frac{\perp[040]}{(001)}$ . Eine der Zwillingssachsen, die bereits besprochene  $B_{1/1}$ , fällt mit der Richtung  $\perp(001)$  zusammen, während  $B_{2/2}$  und  $B_{1/2}$  in der Fläche (001) liegen. Die Koordinaten für die Zwillingssachse  $B_{1/2}$  sind:

$$B_{1/2} = 80\frac{1}{2}^\circ; 84\frac{1}{2}^\circ; 44^\circ - \frac{\perp[040]}{(001)}$$

Es sei hervorgehoben, daß man  $B_{1/2}$  nicht erklären könnte, wenn man für  $B_{1/1}$  statt [040] das Gesetz  $\frac{\perp[001]}{(100)}$  annehmen würde, bzw. statt  $\frac{\perp[040]}{(100)}$  das Gesetz [001] für  $B_{1/1}$ .

Das Zwillingsgesetz  $\frac{\perp[040]}{(001)}$  wird erstmalig von M. Bauer (1, S. 315) erwähnt.

## g) Die Unterscheidung der Zwillingsgesetze des Disthens.

Für die Bestimmung der verschiedenen Zwillingsgesetze in den Disthendlünnschliffen ist die Ermittlung des Symbols der Verwachsungsebene, welches aus der gegenseitigen Lage der geometrischen und optischen Elemente leicht eindeutig gefunden wird, äußerst wichtig. Ist das Symbol der Verwachsungsebene erkannt, so können die Gesetze  $\perp(1\bar{2}1)$ ,  $\perp(001)$  und  $\frac{\perp[010]}{(001)}$  unschwer bestimmt, und außerdem die eben erwähnten von den Gesetzen  $\perp(100)$ ,  $[010]$ ,  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  unterschieden werden. In den letzteren drei Zwillingsgesetzen mit  $(100)$  als Verwachsungsebene fallen die Symmetrieebenen  $NgNm$  der Indikatrices beider verzwilligten Individuen fast zusammen. Das Gesetz  $\perp(100)$  unterscheidet sich von den Gesetzen  $[010]$  und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  dadurch, daß in den Zwillingen nach  $\perp(100)$  außer  $Np$  noch die Richtungen  $Ng$  und  $Nm$  beider Individuen fast übereinstimmen.

Die Zwillinge nach  $[010]$  und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  können im Dünnschliff ohne weiteres unterschieden werden, wenn man neben  $(100)$  noch  $(010)$  oder  $(001)$  in beiden Individuen wahrnehmen kann. Ist hingegen nur  $(100)$  der Beobachtung zugänglich, dann kann infolge geringer Unterschiede in der gegenseitigen Lage der Indikatrices beider verzwilligten Individuen nur sehr schwer zwischen den Gesetzen  $[010]$  und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  unterschieden werden. An mehreren aus Zwillingen nach  $[010]$  und  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  hergestellten Dünnschliffen ausgeführte Messungen zeigten, daß sich die Ebenen  $NgNm$  beider nach dem Gesetz  $[010]$  verzwilligten Individuen fast decken (siehe Fig. 13 und Individuum 1 und 3 in Fig. 16). Der Winkel, den die Ebenen  $NgNm$  beider nach  $\frac{\perp[010]}{(100)}$  verzwilligten Individuen einschließen, ist hingegen ein wenig größer (siehe Fig. 14 und Individuum 2 und 3 in Fig. 16).

## 12. Die gesetzmäßige Verwachsung des Disthens und des Staurolithes.

Gesetzmäßige Verwachsungen des Disthens und Stauroliths finden sich bei Prilepec selten. Keines der gefundenen Exemplare war für goniometrische Untersuchungen geeignet. Es wurde deshalb die Fedorow-Methode angewandt, um Gesetzmäßigkeiten in der Verwachsung beider Minerale festzustellen. Ein Dünnschliff, in welchem die  $[001]$ -Achse beider Minerale von der Fläche des Präparates nicht stark abwich, wies von geometrischen Elementen die Spaltbarkeit des Disthens nach  $(100)$  und ihr parallele Spaltrisse nach  $(010)$  im Staurolith auf. Die zwischen Segmenten mit  $n_{Na} = 1,7176$  ausgeführten Messungen ergaben folgende Resultate:

Disthen	Staurolith
$Np = 80^\circ \leftarrow 14\frac{1}{2}^\circ$	$Np = 262\frac{1}{2}^\circ \rightarrow 14\frac{1}{2}^\circ$
$Ng = 344\frac{1}{2}^\circ \leftarrow 21\frac{1}{2}^\circ$	$Ng = 174\frac{1}{2}^\circ \leftarrow 5\frac{1}{2}^\circ$
$S = 261\frac{1}{2}^\circ \rightarrow 14^\circ$	$S = 261\frac{1}{2}^\circ \rightarrow 14\frac{1}{2}^\circ$

Aus diesen Angaben ist zu entnehmen, daß die Spaltflächen (100) des Disthens und (010) des Stauroliths fast parallel sind. *Ng* des Stauroliths fällt mit seiner [001]-Achse zusammen. Da bei der gesetzmäßigen Verwachsung des Disthens und Stauroliths auch die [001]-Achsen beider Minerale zusammenfallen müssen, entspricht *Ng* des Stauroliths gleichzeitig der [001]-Achse des Disthens. Deswegen müssen die Winkel, welche *Ng* des Stauroliths mit *Ng*, *Nm* und *Np* des Disthens bildet, im Falle gesetzmäßiger Verwachsung dieser zwei Minerale den Koordinaten der Richtung [001] des Disthens entsprechen. Die erwähnten Winkel ergeben sich aus dem Beobachtungstereogramm zu:

$$29\frac{1}{4}^{\circ}; 61\frac{1}{4}^{\circ}; 87\frac{1}{4}^{\circ}.$$

Diese Werte entsprechen nun den Koordinaten der Achse [001] im Disthen.

### 13. Die chemische Zusammensetzung des Disthens von Prilepec.

Zur chemischen Analyse wurden ganz klare, vollkommen durchsichtige, farblose oder schwach bläulich gefärbte Stücke des Disthens von Prilepec gewählt. In solchen Stücken konnten indessen mikroskopisch fast immer Rutileinschlüsse nachgewiesen werden. Daraus erklärt sich die Anwesenheit des  $TiO_2$  im Analysenergebnis. Dieses lautet:

$SiO_2$ .....	37,03
$TiO_2$ .....	0,43
$Al_2O_3$ .....	62,21
$Fe_2O_3$ .....	0,30
$CaO$ .....	0,08
$H_2O^-$ .....	0,21
$H_2O^+$ .....	0,03
$\Sigma$	100,29

Die Dichte wurde pyknometrisch bei  $14,55^{\circ} C$  zu 3,653 bestimmt.

### Literaturverzeichnis.

1. Bauer, M., Beitrag zur Kenntniss der krystallographischen Verhältnisse des Cyanits. Z. d. deutsch. geol. Gesellschaft **30** (1878) 283—326.
2. Bauer, M., Die Krystallform des Cyanit's. Z. d. deutsch. geolog. Gesellschaft **31** (1879) 244—253.
3. Bauer, M., Nochmals die Krystallform des Cyanits. Z. d. deutsch. geolog. Gesellschaft **32** (1880) 717—727.
4. Rath, G., Sur la cristallisation du disthène. Bull. Soc. franç. Minéral. **1** (1878) 62—67.
5. Rath, G., Ein Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation des Cyanit. Z. Krystallogr. **3** (1879) 1—12.
6. In demselben Bande der Z. Krystallogr. gab G. Rath auf den Seiten 87—90 das Referat über die unter 1. angeführte Arbeit.



7. Rath, G., Ein neuer Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation des Cyanit. *Z. Krystallogr.* 5 (1884) 17—23.
8. Naumann, C. F.: *Elemente der Mineralogie.* Leipzig 1846.
9. Traube, H., Ueber die Aetzfiguren einiger Minerale. 5. Disthen. *Neues Jb. Mineral., Geol., Palaeont.* 1895/96, Beilage-Band 10, 459—460.
10. Walker, T. L., Untersuchungen einiger trikliner Mineralien durch Aetzfiguren. *Amer. J. Sci.* 5 (1898) 176—185. Zitiert nach dem Referat von A. S. Eakle in *Z. Krystallogr.* 32 (1900) 590—591.
11. Rinne, F., Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme. *Berichte der math.-phys. Klasse der sächs. Gesellschaft der Wissenschaften* 67 (1915) 303—340. Mit 20 Tafeln.
12. Cardoso, G. M., Über die Raumgruppe des Stauroliths und seine gesetzmäßige Verwachsung mit Cyanit. *Berichte der math.-phys. Klasse der sächs. Akad. der Wiss. Leipzig* 80 (1928) 165—199.
13. Brewster, D., On the laws of polarization and double refraction in regularly crystallized bodies. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 1818, 199—273.
14. Miller, W. H., *Lehrbuch der Krystallographie.* Uebersetzt und erweitert durch J. Grailich. Wien 1856.
15. Beer, A., und Plücker, J., Ueber die magnetischen Axen der Krystalle und ihre Beziehung zur Krystallform und den optischen Axen; C. Krystalle, die zum triklinischen Systeme gehören. 1. Cyanit. *Poggendorffs Ann. Physik und Chem.* 82 (1851) 54—63.
16. Des Cloizeaux, A., *Manuel de minéralogie.* Tome premier. Paris 1862.
17. Rosenbusch, H., *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien.* Stuttgart 1873.
- 17a. Dasselbe. Zweite Auflage. Stuttgart 1885.
- 17b. Dasselbe. Dritte Auflage. Stuttgart 1892.
- 17c. Dasselbe. Fünfte, von Wülfing neu bearbeitete und von Mügge erweiterte Auflage. Band I, zweite Hälfte. Stuttgart 1927.
18. Michel-Lévy, A., et Lacroix, A., Réfringence et biréfringence de quelques minéraux des roches. *Compt. rend.* 106 (1888) 777—779.
19. Taubert, E., Beitrag zur Kenntnis polymorpher Körper. Jena 1905. Zitiert nach dem Referat von B. Goßner in *Z. Krystallogr.* 44 (1908) 314.
20. Groth, P., *Physikalische Krystallographie.* Vierte Auflage. Leipzig 1905.
21. Nikitin, W. W., *Universalnyj metod Fedorova.* Vypusk III. Petrograd 1915.
22. Winchell, N. H. and A. N., *Elements of optical mineralogy. An introduction to microscopic petrography. Part. II. Descriptions of minerals.* Second edition. New York 1927.
23. Dana, E., *Descriptive mineralogy.* Sixth edition. London 1892.
24. Kollektiv avtorov, *Rabočaja kniga po mineralogiji.* Čast vtora. Leningrad-Moskva 1932.
25. Groth, P., *Die Mineraliensammlung der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg.* Strassburg 1878.
26. Lacroix, A., *Minéralogie de la France et de ses colonies.* Tome premier. Paris 1893—1895.
27. Mügge, O., Ueber Translationen und verwandte Erscheinungen in Krystallen. 3. Cyanit. *Neues Jb. Mineral., Geol., Palaeont.* I (1898) 81—90.

28. Tućan, F., Mineraloško-petrografska proučavanja u kristalastom masivu između Prilepa i Kajmak-Čalana. Glasnik skopskog naučnog društva. Knjiga II, sveska 1—2, str. 269—276; Skoplje 1927.
29. Nikolov, N., Cianitot ot Seleškata planina v Makedonija. Trudove na bolgar. prirodizp. dr-vo, 1924, kniga IX., 1—8.
30. Kossmat, F., Geologie der zentralen Balkanhalbinsel. Berlin 1924.
31. Goldschmidt, V., Krystallographische Winkeltabellen. Berlin 1897.
32. Fedorow, E. S., Kristalizacija lansfordita, distena, neptunita i titanita. Zapiski mineralogičeskago obščestva. Vtoraja serija 44 (1906) 299—325.
33. Fedorow, E., Ueber Krystalzeichnen. Z. Krystallogr. 30 (1899) 9—16.
34. Rose, G., Das krystallo-chemische Mineralsystem. Leipzig 1852.
35. Johnsen, A., Tschermak's Zwillings-theorie und das Gesetz der Glimmer-zwillinge. Cbl. Mineral., Geol., Paläont. 1907, 400—409.
36. Tschermak, G., Zur Theorie der Zwillingskrystalle. Mineral. petrogr. Mitt. 2 (1880) 499—522.
37. Nikitin, W. W., La méthode universelle de Fedoroff. Traduction française par L. Duparc et V. de Dervies. Tome I et II avec atlas. Genève-Paris et Liège 1914.
38. Zimányi, K., Die Hauptbrechungsexponenten der wichtigeren gesteinsbildenden Mineralien bei Na-Licht. Z. Krystallogr. 22 (1894) 324—358.
39. Korn, O., Optische Beobachtungen am Cyanit. Z. Krystallogr. 7 (1883) 595—596.
40. Rosenbusch, H., — Wülfing, E. A., Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Band I, erste Hälfte. Fünfte, völlig umgestaltete Auflage. Stuttgart 1921/24.
41. Sokolow, W. J., Optische Symbole der Mineralien: Puschkinit, Kainit, Baryto-calcit, Waluewit und Cyanit. Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersbourg 1 (1908) 167—168. Zitiert nach dem Referat von P. Sustschinsky in Z. Krystallogr. 51 (1913) 297.
42. Boldyrew, A., Diagrammy, svjazyvajuščija veličiny dvuprelomlenija glavnyh sečenij i veličinu ugla optičeskih osej. Zapiski mineralogičeskago obščestva. Vtoraja serija 48 (1912) 49—84.

Zagreb, im Oktober 1935. Mineralogisch-petrographisches Museum.

Eingegangen den 1. November 1935.

# Über die Herstellung von vollständigen Faserdiagrammen<sup>1)</sup>.

Von Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

Es wird hier darauf hingewiesen, daß bei der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse hochmolekularer organischer Stoffe die bisher benutzten Methoden zur Aufnahme von Faserdiagrammen (nämlich auf den ebenen und auf den zylindrischen Film) häufig nicht zweckmäßig genug sind. Wenn man bei solchen Stoffen eine möglichst vollständige Übersicht über sämtliche bei dieser Anordnung auftretenden Interferenzen erhalten will, ist es vorteilhafter, den Film kegelförmig über dem Präparat anzuordnen mit der Kegelachse gleichlaufend zur Richtung der Faserachse. Nachstehend wird eine geeignete neue Röntgenkamera für derartige Faserdiagramme beschrieben. Durch Gegenüberstellung einer Anzahl bekannter Faserdiagramme mit den Kegelfaserdiagrammen lassen sich die Vorteile der Methode leicht erkennen. Die Auswertung der Kegelfaserdiagramme ist ebenso einfach wie die der gewöhnlichen.

Die Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Probleme der Konstitutionsaufklärung von hochmolekularen organischen Verbindungen. Bei diesen Stoffen ist das Auftreten einkristallähnlicher Aggregate selten und die für die Röntgenuntersuchung günstigsten Objekte sind meistens die mit Fasertextur. Wie wir heute wissen, bauen sich die wichtigen natürlichen und synthetischen organischen hochmolekularen Stoffe, z. B. Cellulose, Kautschuk, Stärke, Chitin, Eiweißstoffe, sowie Polyoxymethylen, Polyäthylenoxyd, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polystyrol usw., aus linearen Makromolekülen auf<sup>2)</sup>. Die Kristallite sind bei diesen Stoffen in der Regel stäbchenförmige Gebilde mit extremer Längenausdehnung. Die Faserachse ist hierbei gleichlaufend mit der Achse der linearen Makromoleküle. In früheren Arbeiten sind die grundsätzlichen Verhältnisse des Typus der Stabmakromolekülgitter eingehend

1) 131. Mitteilung in der Reihe »Über hochpolymere Verbindungen«. Vorhergehende 130. Mitteilung siehe Ber. 68, Dezember-Heft 1935. Zugleich 9. röntgenographische Mitteilung des Verfassers. Die vorhergehenden Arbeiten befinden sich: Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 417; Z. Kristallogr. 83 (1932) 340; Z. Kristallogr. 84 (1933) 454; Z. Kristallogr. 84 (1933) 461; Z. Kristallogr. 85 (1933) 456; Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 461; Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 486; Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 370.

2) Über den makromolekularen Bau der Hochmolekularen siehe z. B. H. Staudinger, »Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose«. Berlin 1932, Springer.

behandelt worden<sup>1)</sup>. Die Ausdehnung dieser systematischen Betrachtungen auf das Gesamtgebiet der bisher untersuchten hochmolekularen Stoffe ist aber nur möglich, wenn aus den Röntgenuntersuchungen zahlreicher Substanzen wesentlich weitergehende Aussagen und Beobachtungen gemacht werden, als es bisher der Fall war. Eine Hauptursache, warum in vielen Fällen die kristallographischen Verhältnisse so mangelhaft bekannt sind, ist darin zu erblicken, daß man bisher bei vielen dieser Stoffe nur außerordentlich interferenzenarme Röntgendiagramme erhalten hat. Man muß sich daher fragen, ob die üblichen Methoden der Aufnahme von Faserdiagrammen die geeignetsten waren, um den Interferenzeffekt möglichst vollständig zu registrieren. Aus diesem Grunde erwartet man auch von der Reproduktion von Faserdiagrammen zuerst eine Übersicht und einen Beleg aller experimentell für eine bestimmte Substanz beobachteten Interferenzen. Man muß folglich den Methoden den Vorzug geben, die alle entstehenden Interferenzen so günstig auffangen, daß sie in einem Diagramm eine soweit wie möglich vollständige Übersicht über das »zusammengeklappte Interferenzen-Raumgitter« vermitteln, dem das Faserdiagramm entspricht<sup>2)</sup>. Aufgabe der Indizierung ist dann nur, die Auffindung oder geometrische Konstruktion des reziproken Flächengitters und seiner Neigung gegen die reziproke Faserachse, durch dessen Translation entlang dieser Achse das reziproke Gitter entsteht.

Nimmt man sich einmal bekannte Werke und Arbeiten vor<sup>3)</sup>, so findet man ausschließlich Faserdiagramme, die auf der Grundlage der Anwendung des ebenen oder zylindrischen Filmes aufgenommen worden sind. Diese Methoden stellen nicht die zweckmäßigste Vorrichtung dar, wenn es sich darum handelt, sämtliche bei der Durchstrah-

---

1) Vgl. H. Staudinger und R. Signer, Z. Kristallogr. **70** (1929) 493; Staudingers Buch Seite 105 ff. Theoretische Charakteristik: E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 465, 479ff.

2) Vgl. Sauter, E., Z. Kristallogr. **84** (1933) 453, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 467.

3) Z. B. Meyer, K. H., und Mark, H., »Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe«, Leipzig 1930; Mark, H., »Chemie und Physik der Cellulose«, Springer (Berlin 1932); Katz, I. R., Abderhaldens Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3 (1934); Heß, K., und Trogus, C., Erg. techn. Röntgenkunde **4** (1934) 24; Astbury, W. T., Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 533 und frühere Arbeiten; Wyckoff, R. W. G., »The Structure of Crystals«, New York (1931); Meyer, K. H., und Pankow, W., Helv. Chim. Acta **18** (1935) 589 und praktisch alle ähnlichen Arbeiten; Regler, F., Z. Physik **74** (1932) 547 wendet zwar einen kegelförmigen Film an, aber mit der Kegellachse koaxial zur Primärstrahlrichtung.



lung senkrecht zur Faserachse auftretenden Interferenzen gleichmäßig gut aufzufangen. Eine viel vorteilhaftere Anordnung, die auch kürzere Belichtungszeiten erfordert, erhält man durch die Anwendung des Films als Kegelmantel, wobei die Kegelachse mit der Faserachse (oder Drehachse bei Einkristallaufnahmen) gleichgerichtet ist. Die Vorteile dieser Anordnung sind folgende: Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Methoden werden durch die neue Anordnung alle überhaupt vorkommenden Interferenzen und Schichtlinien unter günstigen Abstandsverhältnissen von planierbarer Filmebene zum Präparat aufgefangen; der Verlauf der Schichtlinien bleibt der einer einfachen Kurve, nämlich eines Kreisbogens; der geringeren Dispersion auf den höheren Schichtlinien steht die kleinere und daher gut erkennbare Form des Interferenzfleckes gegenüber, außerdem ist, wie aus der geometrischen Reflexionsbedingung folgt (Drehung des reziproken Gitters  $\lambda\mathfrak{g}$  durch die Reflexionskugel<sup>1)</sup>) auf den Schichtlinien mit zunehmendem Schichtlinienindex eine abnehmende Zahl überhaupt möglicher Interferenzen vorhanden.

In einer vor drei Jahren gemachten Mitteilung<sup>2)</sup> hat der Verfasser auf die Vorteile dieser Methode hingewiesen. Im folgenden wird eine praktisch durchgeprüfte Röntgenkamera beschrieben, die es erlaubt, die genannten Kegelfaserdiagramme aufzunehmen. Die Kegelkamera stellt ein Zusatzteil zu der neuen vom Seemann-Laboratorium (Freiburg i. Br.) herausgebrachten Röntgengoniometer-Universalkamera dar, die gemeinsam mit dem Verfasser entwickelt wurde<sup>3)</sup> und über deren weitere Ausgestaltung hier auch kurz Mitteilung gemacht werden soll.

In der Fig. 1 ist der Hauptteil der Röntgengoniometer-Universalkamera zu sehen. Die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten seien nachfolgend angeführt. Zuerst ist darauf hinzuweisen, daß außer den neuartigen Röntgendiagrammen ohne besondere Umstände auch die bekannten Diagramme auf den ebenen und den zylindrischen Film mit der Kamera hergestellt werden können, also Lauediagramme, Pulverdiagramme, Rückstrahldiagramme, Drehkristalldiagramme, Schwenkdiagramme.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, wie durch Auflegen einer Sektorscheibe auf den ebenen Film Serienvergleichsdiagramme sowohl bei der Vorwärtsstrahl- wie auch bei der Rückstrahlmethode gemacht werden

---

1) Siehe z. B. P. P. Ewald in Handbuch der Physik, Band 23 (1934).

2) Sauter, E., Z. Kristallogr. 85 (1933) 156.

3) Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 370.

können<sup>1)</sup>. Der Antrieb der Kamera erfolgt durch ein  $1\frac{1}{2}$ -Stunden-Uhrwerk oder auf Wunsch über ein Vorgelege mit Elektromotor. Man kann das Präparat rotieren bei feststehender Filmscheibe, man kann umgekehrt vorgehen, oder man kann auch Präparat und Filmscheibe gleichzeitig synchron rotieren lassen. Es ist ferner möglich, durch besondere An-

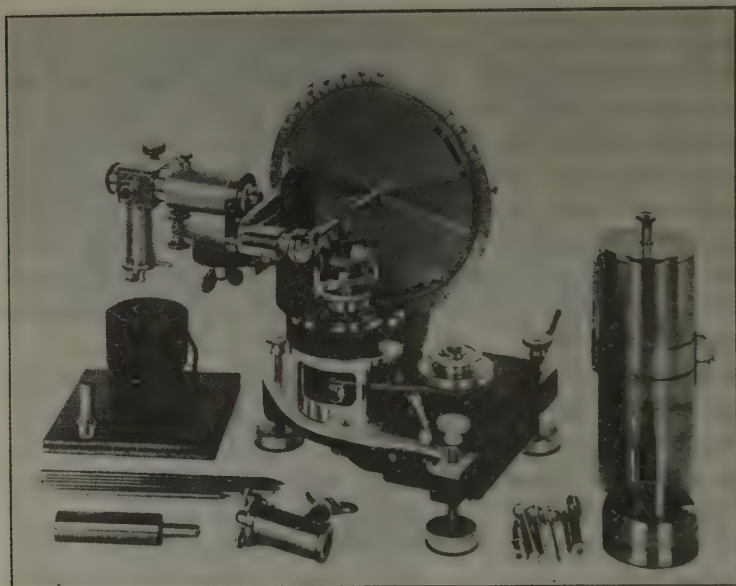


Fig. 1. Hauptteil der neuen Röntgengoniometer-Universalkamera des Seemann-Laboratoriums, Freiburg i. Br.

(Man sieht wie das Präparat zentriert und orientiert werden kann.)

bringung eines Exzenterherzes und einer Kupplungsstange, Präparat oder Scheibe zu oszillieren. Bei Anwendung der Kamera (mit Scheibe und Zylinder) als Röntgengoniometer erhält man das gewöhnliche Drehkristalldiagramm und das Äquator-Schichtebendiagramm (Rotationsgoniometerdiagramm<sup>2)</sup>) gleichzeitig in einer einzigen Belichtung (weil

1) Das Seemann-Laboratorium liefert auch einen Filmzylinder zur Kamera, der einen 6 mm breiten Doppelschlitz enthält und außen einen Filmkorb trägt, derart, daß man mit dieser Vorrichtung streifenförmige Pulverdiagramme serienweise untereinander auf einem Film anordnen kann.

2) Der Ausdruck Schichtebendiagramm für dieses Röntgengoniometerdiagramm ist vorzuziehen, weil man auch Rotationsgoniometerdiagramme vom Typus der Weißenberg-Diagramme machen kann.

zwei Filme auf einmal einlegbar sind). Die Rotationsgoniometrie wird hierbei auf die Scheibe in  $45^\circ$ -Position (Bereich bis  $2\vartheta = 90^\circ$ ) gemacht oder auf die Scheibe mit Stellung senkrecht zum Primärstrahl<sup>1)</sup>. Durch Neigung der Strahlenblende in die verschiedenen Schichtlinienwinkel können höhere Schichtebendiagramme aufgenommen werden, während durch Neigung in die Glanzwinkel einer zur Drehachse senkrechten Ebene von dieser Einzelreflexe aufgenommen werden können, ohne den Kristall umorientieren zu müssen<sup>2)3)</sup>. Auf dem äußeren Rande der Filmscheibe befindet sich eine Kreisteilung mit Nonius, die erlaubt, die Kamera als einkreisiges Goniometer z. B. zum Vermessen von Einkristallen zu verwenden. Diese Einrichtung läßt sich ohne Schwierigkeit

4) Demnächst wird vom Seemann-Laboratorium eine Spezialkonstruktion des Verfassers für Vollumfanggoniometrierung herausgebracht. Diese ist eine technische Weiterentwicklung der von E. Schiebold, Z. Kristallogr. 86 (1933) 370 angegebenen gleitenden Rotation des Filmes auf einer Zylinderoberfläche mit Schichtlinienschlitz, bei der wegen der großen Filmreibung der Film nur einen Bereich von  $2\vartheta = 90^\circ$  (halber Zylinderumfang) überstrich. In der neuen Konstruktion wird eine Vollumfanggoniometrierung dadurch erreicht, daß der Film mit Stahlblechringen besonders geführt wird und nur auf dem Umfang eines schmalen Metallringes gleitet, der Träger des Schichtlinienschlitzes ist. So läßt sich trotz Erweiterung des Auffangbereiches bis nahe  $2\vartheta = 180^\circ$  die Filmreibung auf ein Minimum verkleinern. Darüber hinaus braucht nun innen kein Zylinder mehr zu sein, sondern man kann z. B. mit Vorteil auch den vertikalen Filmkegel innen anwenden. Ähnlich wie oben läßt sich auf den Filmkegel ein Drehkristalldiagramm machen, gleichzeitig wird jedoch der volle Äquator auf die Vollumfanggoniometrier-Vorrichtung durchgelassen, und man erhält Drehkristalldiagramm und vollständiges Schichtebendiagramm in einer einzigen Exposition. Genau wie oben kann die Strahlenblende hier ebenfalls neigbar bleiben. Auf dem hier genannten Prinzip wird eine Mikroröntgengoniometerkamera beruhen, die mit Reflexions-monochromatoren arbeiten kann und über die später Genaueres mitgeteilt werden wird. Die Vollumfang-Rotationsgoniometrierung wird in einem Zusatzteil, ähnlich dem für Kegeldiagramme, zu der Röntgengoniometer-Universalkamera des Seemann-Laboratoriums ausgebildet. Damit sind dann auch die Wünsche derjenigen Benutzer erfüllt, die an das Weißenberg-Goniometer gewöhnt sind und ohne die Reflexwinkel  $2\vartheta > 90^\circ$  nicht auskommen zu können glauben. Die Bestrebungen des Seemann-Laboratoriums gehen dahin, die verschiedenen Zusatzteile zur Universal-kamera so auszubilden, daß man erst das Hauptkamerateil erwerben kann und nachher die Zusatzteile. Da die Grundkonstruktion der Kamera unverändert geblieben ist, lassen sich die Zusatzteile auch nachträglich an den bereits in den Handel gebrachten Kameramodellen noch anbringen.

2) In meiner Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 370 ist die Angabe über die »diatropen« Reflexe nicht genau, weil diese im Glanzwinkel und nicht im Schichtlinienwinkel zur Reflexion kommen.

3) Diese Methode kann auch für Faserdiagramme angewandt werden, worauf hier aber nicht weiter eingegangen wird.

auch zur Ausmessung von auf die Scheibe geeignet aufgelegten Kegel-faserdiagrammen und Kegelschichtliniendiagrammen ausnutzen. Es ist aber vorteilhafter, für diesen Zweck eine (auch vom Seemann-Laboratorium erhältliche) besondere Ausmeßapparatur (mit Filmbeleuchtung,

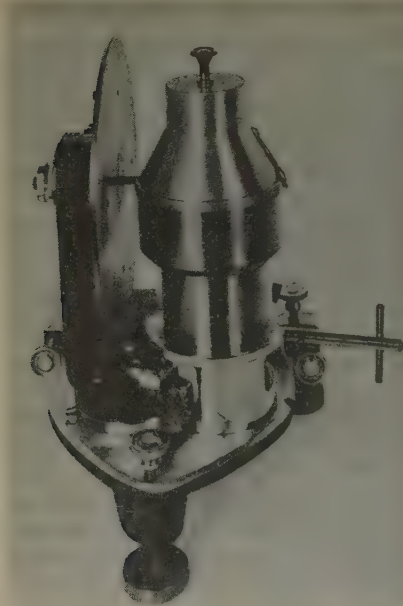


Fig. 2. Dieselbe Kamera mit dem neuen Kegel-aufsatz für Drehkristall- und Faserdiagramme.

Winkel- und Abstandsmes-sungen mit Nonius, sowie Lupenablesung) zu verwenden. Wie man aus Fig. 1 ersehen kann, wird mit Hilfe des Reflektometermikroskops eine genaue Zentrierung und Orientierung des Präparats gewährleistet. Die Halterung für dieses Instru-ment ist leicht auf- und ab-montierbar (vgl. Fig. 2), um das Aufsetzen des Kegelkamera-teiles oder eines Zusatzteiles mit verstellbarem Präparatab-stand (für Rückstrahl- aber auch Vorwärtsstrahlmethoden) oder des Vollumfanggoniometer-teiles (vgl. Anm. 1, Seite 97) einfach zu gestalten.

In Fig. 2 sieht man nun die Kamera der Fig. 1 mit dem auf-gesetzten Zusatzteil zur Her-stellung von Drehkristall- und Faserdiagrammen auf den zur Präparatachse (bzw. Drehachse) koaxialen Film. Im vorliegenden Fall ist der Filmkegel so gewählt, daß der Winkel an der Spitze genau  $60^\circ$  beträgt, wie dann auch der Winkel der Kegelseite gegen die Kegelbasis<sup>1)</sup>. Dadurch wird erreicht, daß der einzulegende Film gerade die Fläche eines Halbkreises erhält (vgl. unten reproduzierte Diagramme). Mit Hilfe eines sogenannten Lederrundschneiders kann man runde Röntgenfilme (auch für die Schichtebendiagramme erforderlich) sich sehr genau zurechtschneiden. Aus einem Agfa-Lauefilm lassen sich bei

1) Für manche Fälle wird dieser Winkel mit Nutzen z. B. auch  $90^\circ$  oder anders sein können. In obigem Fall ist der Kegel auch noch mit einem abdeckbaren Äquatorschichtlinienschlitz versehen, so daß auf den ebenen Film Röntgengoniometerdiagramme gleichzeitig mit aufgenommen werden können.



obiger Kameranormalgröße gerade drei Halbkreisfilme herstellen. Der Halbkreisfilm paßt sich hervorragend gut (besser als der zylindrische Film) der inneren Kamerawand an. Er wird durch einen Ring mit Konus von unten an die Kegelwand angedrückt und von außen durch eine innen an der Spitze eingesetzte durchgehende Schraube mit Konus angezogen<sup>1)</sup>. Die Löcher für den Primärstrahl werden nach Einlegen des Films mit einem kleinen scharfen Filmfräser herausgebohrt. Es ist sehr zweckmäßig, immer eine größere Anzahl Halbkreisfilme auf einmal zu schneiden, denn dann ist das Filmeinlegen die Angelegenheit von wenigen Minuten.

Wie sehen nun diese Kegeldrehkristalldiagramme aus, wie unterscheiden sie sich von den gewöhnlichen und wie geht man am einfachsten zu ihrer Ausmessung für die Auswertung vor? Die nachfolgenden Diagramme und kurzen Bemerkungen heben das Wesentlichste hervor.

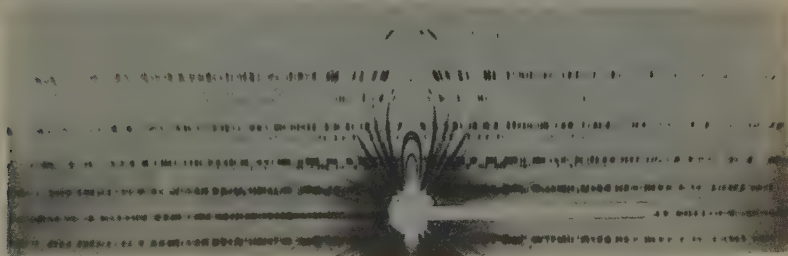


Fig. 3. Drehkristallaufnahme auf zylindrischen Film. Kameraradius = 32,5 mm.

In Fig. 3 ist die Drehkristallaufnahme eines um die  $b$ -Achse gedrehten monoklinen organischen Einkristalls reproduziert. Die Fig. 5 zeigt die gleichzeitig mit der Aufnahme der Fig. 3 erhaltene Äquatorschichtebenaufnahme (rotierende Scheibe in  $45^\circ$ -Position, Interferenzen bis  $2\theta = 90^\circ$ ,

1) Die Kegelkamera eignet sich besonders auch zur Untersuchung der Faserquellung, wobei während der Aufnahme das Quellungsmittel der Faser durch eine geeignete Tropfvorrichtung zugeführt wird (vergleiche z. B. W. Schrameck und F. Küttner, Kolloid-Beihfte 42 (1935) 347). Für diesen Zweck ist die konische Filmhalterung an der Spitze des Kegels mit einer 10—15 mm weiten Bohrung versehen, so daß die Einführung des Glasröhrchens der Tropfvorrichtung von außen leicht möglich ist. Zur Wegführung der durchgeführten Flüssigkeit dient ein in den untern Teil der Kamera eingelötetes Messingrohr, das durch Gummischlauch innen mit der Auffangvorrichtung für die Flüssigkeit verbunden wird und außen z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe. Diese Einrichtung der Kegelkamera kann in verschiedenster Art noch weiter ausgenutzt werden, z. B.: zum Einführen einer Heiz- oder Kühlvorrichtung, zum Durchleiten gewisser Gase oder Dämpfe.

wie die Ausblendung im Drehkristalldiagramm der Fig. 3 erkennen läßt). In dieses Schichtebendiagramm sind für einen Quadranten die Hauptgitter»geraden« (-krummen) eingezeichnet, so daß man sehen kann, wie einfach die Indizierung eines solchen Diagrammes ist. Um einen guten Vergleich der Drehkristallaufnahme Fig. 3 mit dem Kegeldrehkristalldiagramm der Fig. 4 zu ermöglichen, wurde die Kegelaufnahme mit dem gleichen Kristall und der gleichen Strahlenblende aufgenommen und wegen der günstigeren Belichtungsverhältnisse nur  $\frac{2}{3}$  der Zeit, die für

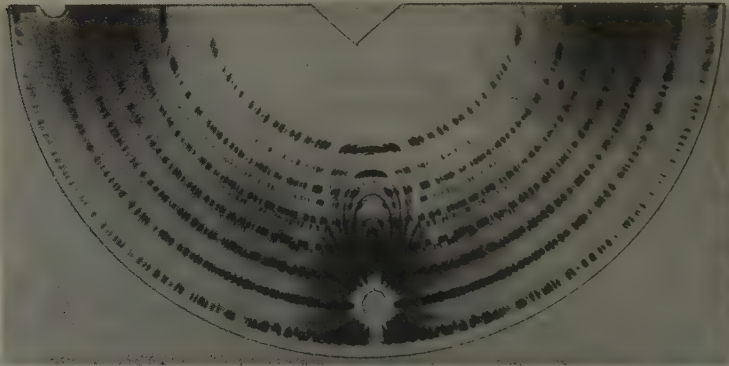


Fig. 4. Drehkristallaufnahme des gleichen Kristalls mit gleicher Strahlenblende auf den zur Drehachse coaxialen Kegelfilm. Belichtungszeit =  $\frac{2}{3}$  der Aufnahme von Fig. 3. Kameraradius für den Äquator = 33,0 mm.

das Diagramm der Fig. 3 nötig war, belichtet. Man vergleiche die Größe der Interferenzflecke auf den Äquatoren und den Schichtlinien, ferner die seitlichen Abstände der Interferenzen, weiterhin die Zahl der Schichtlinien und die Intensitäten auf den höheren Schichtlinien! Man muß sich das für den Vergleich abgeschnittene Diagramm auf den zylindrischen Film nach unten ergänzt vorstellen, um die notwendige übliche Film- und Zylindergröße erkennen zu können. Auf dem Kegeldrehkristalldiagramm sind eine  $Cu-K\alpha$ -Schichtlinie und  $Cu-K\beta$ -Schichtlinie mehr vorhanden, d. h. alle überhaupt auftretenden Schichtlinien, und die höheren Schichtlinien sind (vergleiche die eingangs gemachten Ausführungen) bedeutend intensiver. Eine für die Zwecke der genauen Kameraeichung sehr geeignete Doppelaufnahme findet sich in der Fig. 6. Hier ist einer Drehkristallaufnahme eine Steinsalzpulveraufnahme überlagert. Man sieht in dieser Doppelaufnahme recht gut, wie die Debye-Scherrer-Linien verlaufen. Mit Hilfe des deutlich aufgespaltenen Dubletts der Steinsalzinterferenz

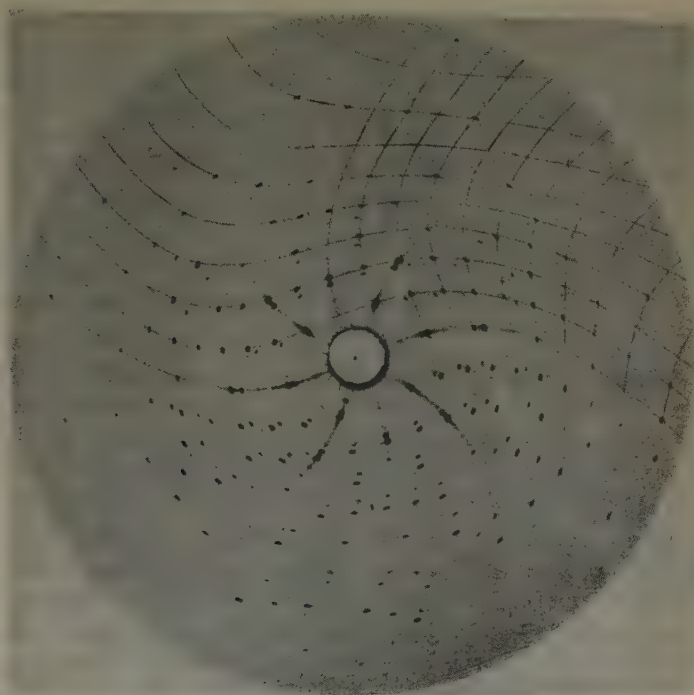


Fig. 5. Das mit Fig. 3 gleichzeitig erhaltene Röntgengoniometerdiagramm. Schicht-ebenenendiagramm des Äquators mit eingezeichneten Hauptgittergeraden« (Elementarzellen analog dem reziproken Gitter  $\lambda\delta$ ). Bereich bis  $2\theta = 90^\circ$  (siehe Fig. 3).

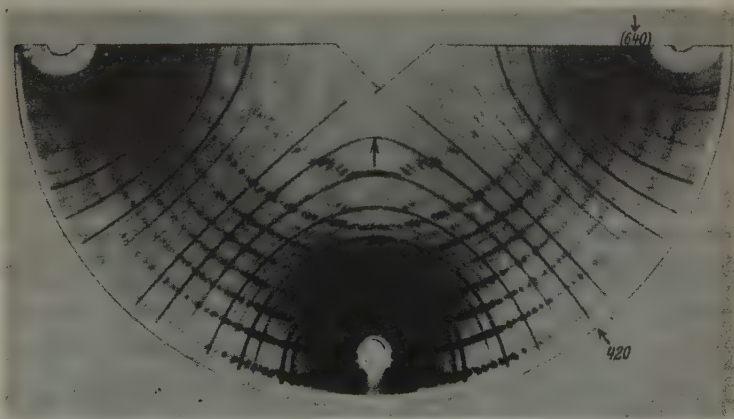


Fig. 6. Doppeldiagramm. Drehkristallaufnahme mit überlagerter Steinsalzpulver-aufnahme zur Kameraeichung.

(640) kann man eine genaue Bestimmung des effektiven Kameraradius des Äquators machen. In ähnlicher Weise läßt sich der Kegelwinkel aus der Scheitelhöhe der Interferenz (420) ermitteln. Die Güte der Präparatzentrierung sowie der Fixierung des Sitzes des Kamerakegels kann man aus einer genaueren Betrachtung des Doppeldiagramms ersehen, das zeigt, daß bei der zweiten Zentrierung und Orientierung (des Steinsalz-

pulverpräparats) der Kamera- und Präparatsitz sehr gut reproduzierbar ist.

Zur Vermessung und Schichtlinienauswertung der Kegelfaserdiagramme (bzw. Drehdiagramme) möge folgendes bemerkt werden. Für genauere Gitterbestimmungen ist die Benutzung einer präzisen Ausmeßvorrichtung unerläßlich. Fig. 7 stellt einen schematischen Querschnitt durch den Kamerakegel dar. Es sind zwei Reflexionsstrahlen einer gewissen Breite eingezeichnet. Man sieht, daß zur genaueren Bestimmung des Abstandes einer Schichtlinie nicht genau die Mitte einer Äquatorinterferenz genommen

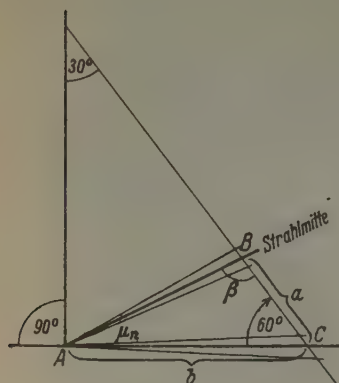


Fig. 7.

werden darf. Diese Mittelung ist abhängig vom Winkel, unter dem das Reflexbündel den Film trifft. Für genauere Messungen, besonders bei Faserdiagrammen, kann man die Interferenzmitten nach einer geometrischen Konstruktion entsprechend Fig. 7 (vergrößerter Maßstab) relativ leicht ermitteln. Man trägt dazu am besten von der Kegelspitze aus die Abstände der Grenzstrahleneinstiche auf, zeichnet dann die Strahlen und konstruiert den winkelhalbierenden Strahl.

Es seien nun folgende Bezeichnungen verwendet:

$\vartheta$  = Bragg'scher Glanzwinkel einer Interferenz ( $2\vartheta$  = Ablenkungswinkel gegen den Primärstrahl),

$\mu_n$  = Winkelabstand der  $n$ -Schichtlinie gegen den Äquator,

$\alpha_n$  = Winkelabstand auf der  $n$ -Schichtlinie einer Interferenz gegen die Nullmeridianlinie (Diagramm-Mittellinie senkrecht zum Äquator).

Wie für den zylindrischen Film gilt:

$$\cos 2\vartheta = \cos \mu_n \cdot \cos \alpha_n.$$

Im planierten Halbkreiskegelfaserdiagramm ist nun aus dem Milli-  
meterabstand der Schichtlinien der Schichtlinienwinkel  $\mu_n$  zu berechnen. Durch Einsetzen des Sinus dieses Winkels in die bekannte Beziehung



$I = n\lambda/\sin \mu_n$  ergibt sich die Identitätsperiode in der Richtung der Faserachse. Die den Winkeln  $2\vartheta$  und  $\alpha_n$  entsprechenden Diagrammwinkel der Interferenzen (sie seien bezeichnet mit  $2D$  und  $A_n$ ) können unmittelbar aus dem planierten Diagramm abgelesen werden. Es ist im vorliegenden Fall:

$$\begin{aligned} \angle 2D &= 1/2 \cdot 2\vartheta = \vartheta \\ \angle A_n &= 1/2 \cdot \alpha_n. \end{aligned}$$

Unter Benutzung der Bezeichnungen in Fig. 7 ergibt sich für den Hilfs-  
winkel  $\beta$ :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{b \sin 60^\circ}{a - b \cos 60^\circ} = \frac{b/2 \cdot \sqrt{3}}{a - b/2}.$$

Vergleich der Faserdiagramme von Ramiecellulose.

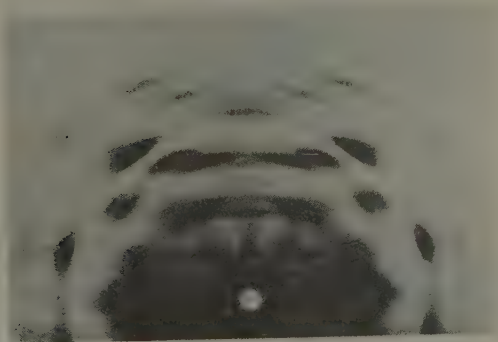


Fig. 8. Aufnahme auf den ebenen Film (W. T. Astb



Fig. 9. Aufnahme auf den Kegelfilm.

Der Schichtlinienwinkel  $\mu_n$  ist gleich  $180^\circ - 60^\circ - \beta = 120^\circ - \beta$ . Der Abstand  $b$  (Kameraradius des Äquators) ist infolge der speziellen Wahl des Kegelwinkels gleich dem halben Radius des Äquatorschichtlinienkreises im planierten Film. Die Größe  $a$  ist der Millimeterabstand einer

Vergleich der Faserdiagramme von gedehntem Kautschuk.



Fig. 10.

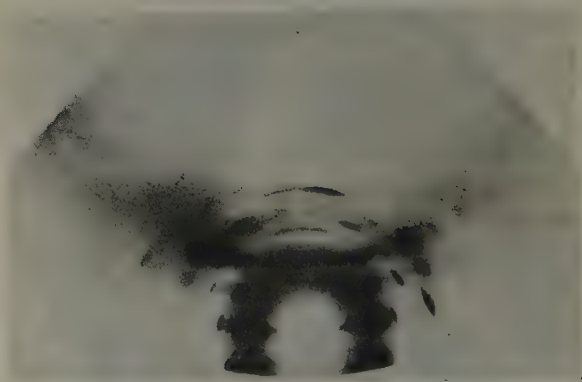


Fig. 11.

Schichtlinie vom Äquator im Kegeldiagramm. Während man also im vorliegenden Fall sehr einfache Rechnungen ausführen kann, sind die Verhältnisse etwas komplizierter für den Fall anderer Kegelwinkel. Es ist aber nicht schwer, die Formeln für diese Fälle aufzufinden. Diese Unbequemlichkeit spielt ja nur eine untergeordnete Rolle gegenüber der Tatsache, daß die Kegelfaserdiagramme eine vollständige Übersicht der überhaupt auftretenden Interferenzen geben.

Um den Unterschied zwischen den Kegelfaserdiagrammen und den gewöhnlichen Diagrammen in einfacher Weise deutlich zu machen, sind

Vergleich der Faserdiagramme von natürlicher Seide.

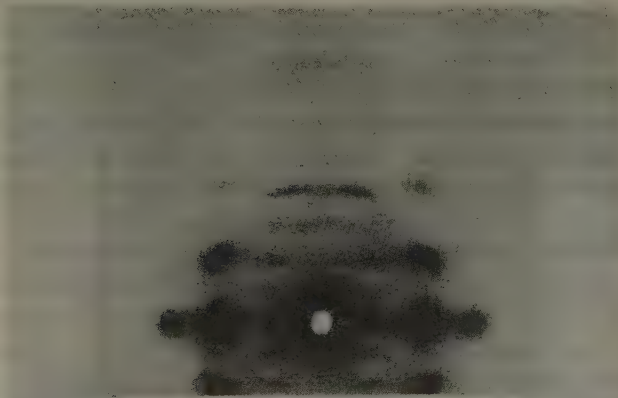


Fig. 12.

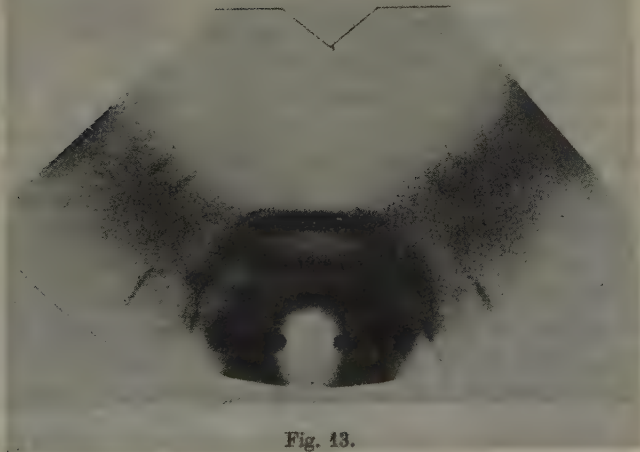


Fig. 13.

vorstehend die wohl besten Faserdiagramme von Ramie, gedehntem Kautschuk und Seide, die in der Literatur zu finden sind<sup>1)</sup>, den entsprechenden Kegelfaserdiagrammen gegenübergestellt worden. Die Dia-

---

1) Es sind dies die schönen Aufnahmen W. T. Astbury's, Journ. Dyers and Colorists 1933, S. 174.

gramme W. T. Astbury's wurden zur besseren Veranschaulichung des Vergleichs so abgedeckt, daß sie den entsprechenden Bereich der Kegelfaserdiagramme (den Äquator und die oberen Schichtlinien) umfassen.

Es soll an dieser Stelle nicht auf die Schlußfolgerungen aus den bedeutend interferenzenreicheren Kegelfaserdiagrammen eingegangen werden, da hierüber in einer andern demnächst erscheinenden Mitteilung gesondert berichtet werden wird. Es sind außer den hier gebrachten Kegelfaserdiagrammen auch von einer Reihe anderer uns zur Verfügung stehender natürlicher und synthetischer Hochpolymerer derartige Kegelfaserdiagramme aufgenommen worden, die augenblicklich Gegenstand einer genaueren Analyse sind.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Eingegangen den 26. Oktober 1935.

---



(Contribution from the School of Chemistry and Physics and the School of Mineral Industries of The Pennsylvania State College.)

## Crystal Studies on certain *p*-Toluene-Sulfonamides.

### III. Nitrogen-Substituted Sulfon-*p*-Toluidides<sup>1</sup>).

By G. H. Young with W. J. Keith and A. P. Honess.

Crystallographic studies with a number of *N*-alkyl *p*-toluene-sulfonamides and sulfon-*o*-toluidides have been described in earlier communications from this laboratory<sup>2</sup>). This paper presents the results of studies with certain *p*-toluene-sulfon-*N*-alkyl-*p*-toluidides. Techniques used in preparation of crystals and methods of calculation have been previously described. In common with the sulfonanilides and sulfon-*o*-toluidides, the pinacoid *a* (100) is usually well developed; unlike the former isomers, however, we find the sulfon-*p*-toluidides exhibiting no definite cleavage with the exception of the isoamyl compound, which shows perfect *a* (100) cleavage though with difficulty. This difference is sufficiently pronounced as to make differentiation between a number of the isomers possible on the basis of cleavage alone.

#### *p*-Toluene-sulfon-*N*-methyl-*p*-toluidide.

Originally prepared by Halberkann from *p*-toluene-sulfon-*p*-toluidide and methyl sulphate<sup>3</sup>), in this laboratory with methyl iodide in the presence of *KOH*, the compound was crystallized from 2:1 methanol-ethyl acetate from which it deposits as blunt prisms prismatic about the *c*-axis. The forms occurring are the basal and clinopinacoids *c*(001) and *b*(010), the clinodome *q*(011), the positive orthodome *r*(101), and the two prisms *p*(110) and *w*(120). The orthopinacoid *a*(100) occurs rarely, and then only as a very thin face truncating the *p*(110) intersection. No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction over the 110:110 intersection, oblique extinction on *b*(010). Results of the crystallographic study may be summarized as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios:  $a:b:c = 0.5479:1:0.6856$ ;  $\beta = 84^\circ 16'$ .

1) On account of the death of Professor Keith on September 1st, 1934, the work here described was completed and the manuscript prepared under the direction of Dr. A. P. Honess. Abstracted from a thesis submitted to the Graduate Faculty in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

2) Young, Keith and Honess, *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 216—220; *ibid.* **92** (1935) 395—401. 3) Halberkann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **54** (1921) 1838.

Table of Angles.

	observed	calculated
$\beta$ (profile on $b$ [010])	$84^\circ 16'$	*
001 : 011	34 18	*
010 : 110	61 24	*
010 : 120	42 35	$42^\circ 31' 34''$
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	57 24	57 12
110 : 120	18 40	
001 : $\bar{1}01$	53 56	
010 : 011	55 50	55 42

Gnomonic and orthographic projections, showing general habit and relative development of forms, are presented in Figure 1.

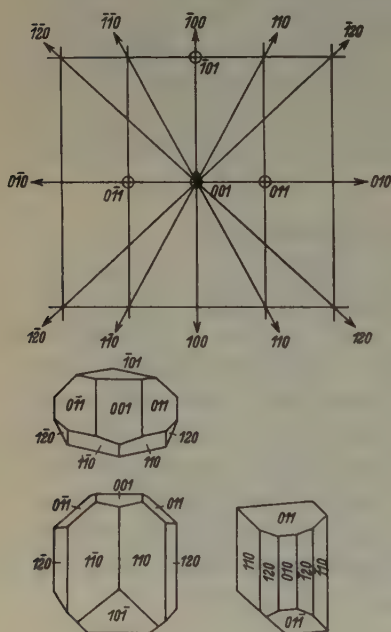


Fig. 1.

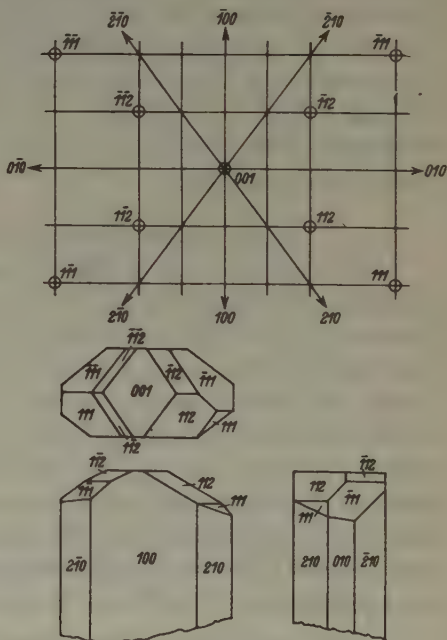


Fig. 2.

### *p*-Toluene-sulfon-*N*-ethyl-*p*-toluidide.

This compound was first prepared by Witt and Uermenyi from ethyl-*p*-toluidine and *p*-toluene-sulfonyl chloride<sup>1</sup>). Prepared in this la-

1) Witt and Uermenyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 296—308.

boratory from *p*-toluene-sulfon-*p*-toluidide and ethyl bromide, the compound crystallizes from 3 : 1 methanol-ethyl acetate in the form of rhombic prisms flattened on the macropinacoid  $a(100)$ . The other forms developed are the basal and brachepinacoids  $c(001)$  and  $b(010)$ , the pyramids  $m(111)$  and  $x(112)$ , and the prism  $w(210)$ . No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on  $a(100)$  and  $b(010)$ . Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Orthorhombic-bipyramidal.

Axial ratios:  $a : b : c = 1.4582 : 1 : 0.7505$ .

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 010	90° 0'	90°
100 : 001	90 0	90°
111 : 001	42 18	*
111 : 112	17 52	
112 : 001	24 27	24° 11'
010 : 111	56 17	*
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	67 26	
100 : 210	36 2	36° 6'

Gnomonic and orthographic projections, showing habit and relative form development, are presented in Figure 2.

#### *p*-Toluene-sulfon-*N*-isopropyl-*p*-toluidide.

Preparation of this and all subsequent compounds described in this paper has been previously announced<sup>1)</sup>. Crystallized from 1 : 1 methanol-ethyl acetate, the compound shows a pronounced pyramidal development, slightly tabular on the orthopinacoid  $a(100)$ . Other forms developed are the basal and clinopinacoids  $c(001)$  and  $b(010)$ , the monoclinic pyramids  $m(111)$  and  $m'(\bar{1}11)$ , and  $x(\bar{3}11)$ . No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on  $a(100)$ , oblique on  $b(010)$ . Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios:  $a : b : c = 1.3832 : 1 : 0.9413$

$\beta = 85^\circ 34' 30''$ .

1) Young, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 773.

Table of Angles.

	observed	calculated
100:001	85° 34' 30''	*
100:111	58 2	
010:111	53 9	*
001:111	50 17	*
$\bar{1}00:\bar{1}11$	62 50	
011: $\bar{1}11$	53 40	
111: $\bar{1}1\bar{1}$	75 57	
111: $\bar{1}11$	59 6	
111:1 $\bar{1}1$	73 45	73° 42'
$\bar{1}00:311$	31 12	31 4

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 3.

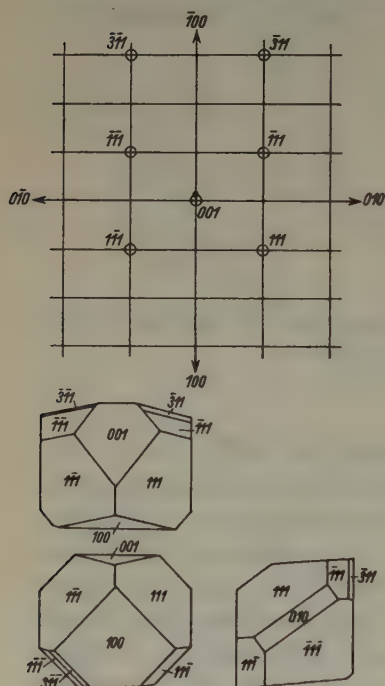


Fig. 3.

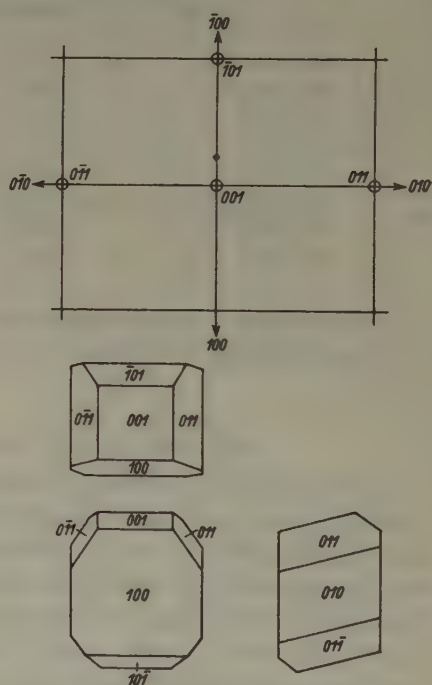


Fig. 4.

### *p*-Toluene-sulfon-*N*-isobutyl-*p*-toluidide.

Crystallized from 3:1 methanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of thick monoclinic plates tabular on the orthopinacoid  $a(100)$ . The other forms developed are the basal and clinopinacoids  $c(001)$  and  $b(010)$ , the clinodome  $q(011)$ , and the positive orthodome



$r(\bar{1}01)$ . No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on  $a(100)$ , oblique on  $b(010)$ . Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios:  $a : b : c = 1.6192 : 1 : 1.4722$

$\beta = 75^\circ 15' 40''$ .

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 001	$75^\circ 15' 40''$	*
$\bar{1}00 : \bar{1}01$	55 54	*
010 : 011	35 5	*
001 : 011	54 57	$54^\circ 55'$

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 4.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-*n*-amyl-*p*-toluidide.**

Crystallized from methanol, the compound deposits in the form of thick monoclinic plates tabular on the orthopinacoid  $a(100)$ . Other forms developed are the prism  $p(110)$ , the monoclinic pyramid  $m'(\bar{1}11)$ , a positive orthodome  $x(\bar{2}01)$ , and on well-developed crystals the basal pinacoid  $c(001)$  and the clinodome  $q(011)$ . No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on  $a(100)$ , oblique extinction incident along the  $b$  axis and over the prism intersection. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios:  $a : b : c = 1.6674 : 1 : 0.6139$

$\beta = 75^\circ 18'$ .

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 001	$75^\circ 18'$	*
100 : 011	77 22	
$\bar{1}00 : \bar{2}01$	63 41	*
100 : $\bar{1}11$	95 30	
100 : 110	58 12	*
110 : $\bar{2}01$	76 41	
110 : $\bar{1}10$	63 40	$63^\circ 36'$

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 5.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-isoamyl-*p*-toluidide.**

Crystallized from 1 : 1 methanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of thick monoclinic plates tabular on the orthopinacoid  $a(100)$ . Other forms developed are the basal pinacoid  $c(001)$ , the clinodome



# An X-ray Study of the Structure of some Dibenzyl Derivatives.

By Mario Milone, Torino (Italia).

Following a series of physicochemical researches on the glyoximes and derivates (peroxides and furazanes) which I have performed during these last years in the Chemical Institute of the Royal University of Turin<sup>1</sup>), I have started an X-ray analysis of the structures of the following compounds:

$\alpha$ -diphenylglyoxime  $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$

diphenylfurazane  $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O) \cdot C_6H_5$

diphenylglyoximeperoxide  $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot C_6H_5$

and I am now able to give the first experimental results of the study.

The substances, prepared by myself in the usual way, were carefully purified and crystallized from alcohol and mixtures of alcohol and ethylacetate, in order to have crystals suitable for the measurements.

The X-ray work was carried out by means of rotating, oscillating and moving film photographs, with copper radiation. The densities were measured by a flotation method.

**$\alpha$ -Diphenylglyoxime  $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$ .**

Colourless substance; m. p. 214°. Purified by means of the copper salt. Crystallizes from alcohol in small monoclinic prisms, which exhibit:

{001}, {100}, {011}, {201} and sometimes {101} and {110}.

The following angles were measured with the reflecting goniometer:

$$(001) \cdot (011) = 53^\circ 50'$$

$$(001) \cdot (101) = 52^\circ 45'$$

$$(101) \cdot (100) = 68^\circ 05'$$

$$(100) \cdot (110) = 55^\circ 31'$$

$$a : b : c = 1,456 : 1 : 1,36 \quad \beta = 120^\circ 50'$$

The dimensions of the unit cell determined by X-rays are

$$a = 25,08 \text{ \AA}, \quad b = 8,68 \text{ \AA}, \quad c = 11,92 \text{ \AA}.$$

Density : found 1,336; calc. 1,416

8 molecules per unit cell

Volume of the unit cell: 2238 Å<sup>3</sup>

Molecular weight 240

1) Gazz. chim. Ital. 58 (1928) 844; 60 (1930) 632; 61 (1931) 75; 62 (1932) 154; 63 (1933) 335, 456; 65 (1935) 94.

Molecular volume 279,8 Å<sup>3</sup>

Number of electrons per unit cell,  $F(000) = 1008$

Strongest reflections: (20 $\bar{2}$ ), (600), (404), (510), (60 $\bar{2}$ ), (802)

The general planes are halved when  $k+l$  is odd and all the ( $h0l$ ) are halved. The space group is therefore  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ); the eight molecules in the unit cell do not appear to contribute any symmetry to the crystal, and hence they may be asymmetric in the free state.

**Diphenylglyoximeperoxide  $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot C_6H_5$ .**

Colourless substance, m. p. 117°. Monoclinic prismatic. The crystal data have already been given in a previous paper<sup>1</sup>), but for this purpose I have changed the orientation, in order to have the same disposition of the crystallographic axes as in the dibenzyl crystals<sup>2</sup>).

Hence:

$$a : b : c = 2,05 : 1 : 2,48 \quad \beta = 116^\circ 50'$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 12,85 \text{ \AA} \\ b = 6,27 \text{ \AA} \\ c = 14,96 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ by X-ray measurement}$$

Density: found 1,353; calc. 1,430

4 molecules per unit cell

Volume of the unit cell 1098 Å<sup>3</sup>

Molecular weight 238

Molecular volume 274 Å<sup>3</sup>

Number of electrons per unit cell,  $F(000) = 496$

Strongest reflections: (002), (004), (203), (012), (011), (20 $\bar{3}$ ), (014)

The ( $h0l$ ) reflections are halved when  $h$  is odd, and all the ( $0k0$ ) are halved. The space group is thus  $C_{2h}^5$  ( $P2_1/c$ ) and there are four molecules in the unit cell, as for stilbene<sup>3</sup>).

**Diphenylfurazane  $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O) \cdot C_6H_5$ .**

Colourless substance, m. p. 94°. Orthorhombic: the goniometric crystal data of this compound have also been given (loc. cit.)

$$a : b : c = 0,9035 : 1 : 0,5276$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 11,89 \text{ \AA} \\ b = 12,95 \text{ \AA} \\ c = 6,99 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ by X-ray measurement}$$

1) Gazz. chim. Ital. **60** (1930) 632.

2) Robertson, J. M., Proc. Roy. Soc. London **146** (1934) 473.

3) Robertson, J. M., Kind private communication.



Density: found 1,312; calc. 1,361

4 molecules per unit cell

Volume of the unit cell 1077 Å<sup>3</sup>

Molecular weight 220

Molecular volume 269 Å<sup>3</sup>

Number of electrons per unit cell,  $F(000) = 464$

Strongest reflections: (020), (003), (101), (210), (301)

The ( $h0l$ ) reflections are halved when  $l$  is odd and the ( $0kl$ ) when  $k$  is odd. I have looked for pyroelectricity, immersing two crystals, attached to fine silk fiber in liquid air: a little but definite pyroelectric effect has been observed: hence the space group must be  $D_2^4(P2_12_12_1)$  and the molecules have no center of symmetry.

From the previous results it is possible to see that there is a good correspondence between the sides of the various unit cells: the longest side is nearly identical and the differences in the shortest axis are small; good correspondence is also evident with the values found for the sides of the elementary cells of dibenzyl<sup>1)</sup>, chrysene<sup>2)</sup> and stibene<sup>3)</sup>.

Owing to the great size and complexity of the molecules, and the absence of symmetry elements the work of determining all the required parameters (about 30) and of locating the individual atoms in the crystal unit is very difficult.

But I hope to obtain the desired information regarding the structure of these molecules from a Fourier analysis, to which I am now subjecting the experimental measurements of the intensities of the reflections.

In conclusion I wish to thank the Managers of the Royal Institution of Gr. Britain and Sir W. H. Bragg for the facilities afforded at the Davy Faraday Laboratory, to Dr. J. M. Robertson for his helpful advices and to the the Reale Accademia d'Italia for a grant.

---

1) See notes 2 pag. 114.

2) Iball, J., Proc. Roy. Soc. London **146** (1934) 140.

3) Robertson, J. M., Kind private communication.

Davy Faraday Laboratory, Royal Institution, London W. 1  
October 1935-XIII.

Received 12 novembre 1935.

# Die Bestimmung der optischen Anisotropiekonstanten absorbierender Kristalldurchschnitte aus Polarisationsbeobachtungen im senkrecht reflektierten Licht.

Von Max Berek in Wetzlar.

## Inhalt.

Es wird gezeigt, wie man aus den Anisotropieeffekten absorbierender Mineralien zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht mittels eines elliptischen Analysators Anisotropieparameter bestimmen kann, die kennzeichnend sind für die optische Symmetrie, den komplexen optischen Charakter, die Höhe der komplexen Doppelbrechung und für das Verhältnis der beiden uniradialen Reflexionsvermögen des Kristalldurchschnitts.

## 1. Einleitung.

Joh. Königsberger und F. E. Wright haben schon vor langem Methoden<sup>1)</sup> zur quantitativen Kennzeichnung der Erscheinungen entwickelt, welche absorbierende Kristalldurchschnitte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht darbieten. Diese Methoden betreffen die Messung des Phasensprungs, den die beiden uniradial reflektierten Komponenten des Lichts erleiden, ferner die Messung des Polarisationsgrades im reflektierten Licht, wenn das einfallende Licht unpolarisiert ist, weiterhin die Bestimmung des Achsenazimuts der Polarisation in der reflektierten Welle und schließlich ein verfeinertes Verfahren zur Ermittlung der Lage der uniradialen Polarisationsrichtungen, d. h. der Auslöschungslagen des Anschliffs. Trotz der bedeutenden Entwicklung, welche die Erzmikroskopie im letzten Jahrzehnt genommen hat, wird in der erzmikroskopischen Praxis von diesen Methoden kein Gebrauch gemacht, da die hiermit gemessenen Größen einen für die Diagnostik unmittelbar nutzbaren Wert nicht besitzen. Insbesondere gilt dies auch für die Verwendung verfeinerter Hilfsmittel zur genaueren Bestimmung der Auslöschungslagen. Wie ich kürzlich ausführen konnte<sup>2)</sup>, sind die Auslöschungslagen im reflektierten Licht außerordentlich empfindlich gegen geringste Veränderungen und Störungen im Polarisationszustand des einfallenden Lichts. Schon durch kleinste Fehleinstellungen des Polarisators und durch winzige Spuren elliptischer Polarisation, hervorgerufen durch die ablenkende Vorrichtung im Opakilluminator, werden die Auslöschungslagen des Kristallanschliffs gefälscht und bis zur völligen Entstellung im Azimut verändert. Während wir für die Diagnostik durchsichtiger Mineralien über eine große Anzahl praktisch wertvoller Bestimmungsverfahren verfügen, kann aus den Anisotropieeffekten stark absorbierender Kristalle zwischen gekreuzten Nicols im wesentlichen nur entschieden werden, ob der Anschliff optisch isotrop oder optisch anisotrop ist. Trotz vielseitiger Bemühungen ist hierin ein Fortschritt bis heute nicht erzielt worden.

1) Literaturangaben und nähere Übersicht zu diesen Methoden siehe bei M. Berek, Z. Kristallogr. 76 (1931) 418, 419.

2) Berek, M., Z. Kristallogr. 89 (1934) 125—143.

Die Schwierigkeiten des Problems liegen nicht in der Ausarbeitung irgendwelcher instrumenteller Anordnungen zur Messung irgendwelcher Parameter; denn die Apparatur ist im Prinzip von vornherein gegeben: Da es sich bei allen diesen Messungen immer nur darum handeln kann, den Polarisationszustand des reflektierten Lichts zu analysieren, besteht die Apparatur in jedem Falle prinzipiell aus einem elliptischen Polarisator oder aus einem elliptischen Analysator, d. h. aus einem drehbaren Nicol und aus einem Kompensator, z. B. einem drehbaren Glimmerplättchen.

Verwendet man einen drehbaren Polarisator, und ordnet man den Kompensator zwischen Polarisator und Anschliff im Strahlengang an, so läßt sich damit immer ein solcher Polarisationszustand im einfallenden Licht erzeugen, daß nach Reflexion am Anschliff eine lineare Polarisation resultiert, deren Azimut senkrecht zur Polarisationsebene des Analysators steht und somit der Anschliff ausgelöscht erscheint.

Verwendet man andererseits einen drehbaren Analysator, und ordnet man den Kompensator zwischen Anschliff und Analysator an, so läßt sich die elliptische Polarisation des reflektierten Lichts mittels des Kompensators in lineare Polarisation umwandeln und dann der Anschliff durch Drehung des Analysators ebenfalls auslöschen.

Alle je zur Auswertung der Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht ersonnenen komplizierteren Apparaturen sind nur Abwandlungen dieser eben genannten einfachen Elemente.

Die eigentlichen Schwierigkeiten des Problems liegen vielmehr in folgenden Umständen: Es sind zwei Aufgaben zu lösen. Die erste ist rein optisch-technischer Art und besteht darin, der enormen Empfindlichkeit des Reflexionsvorganges gegen kleine Störungen im Polarisationszustand des einfallenden Lichts Rechnung zu tragen. Es handelt sich also darum, die Apparatur so zu gestalten, daß solche Störungen vermieden werden. Die Lösung dieser Aufgabe ergab sich zwangsläufig aus einer eingehenden mathematischen Analyse der Störungen. Sie führte zunächst zu einer neuen ablenkenden Vorrichtung im Opakilluminator, über die ich unter dem Titel »Ein Prisma für 90°-Ablenkung, bei dem die Störungen im Polarisationszustand eines wenig geöffneten räumlichen Strahlenbündels korrigiert sind«, vor kurzem an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet habe. Die Wirkung dieses Prismas kommt dem Idealzustand eines linear und azimuthal homogen korrigierten Feldes außerordentlich nahe und stellt das Optimum des Erreichbaren dar. Ferner ergab sich aus dieser Analyse, daß ein elliptischer Analysator einem elliptischen Polarisator bei diesen Untersuchungen erheblich überlegen ist, weil restliche Inhomogenitäten im Polarisationszustand des einfallenden Lichts sich in den Meßergebnissen ganz wesentlich geringer auswirken. Auf eine nähere Darstellung dieser Verhältnisse will ich in der vorliegenden Mitteilung gar nicht eingehen, sondern mich kurz mit der Feststellung begnügen, daß die hier früher vorhandenen Schwierigkeiten überwunden sind. Auf die für die mineralogische Praxis wichtigen technischen Einzelheiten der Apparatur werde ich in kurzem an anderer Stelle<sup>2)</sup> zurückkommen.

Weit schwieriger zu lösen war die zweite Aufgabe, die rein theoretischer Art ist. Es handelte sich dabei darum, die mittels des Kompensators und der Nicoldrehung

1) Berek, M., Z. Instrumentenkde. (Im Druck.)

2) Im Zbl. Mineral., Geol., Paläont.

gefundenen instrumentellen Ablesungen so zu kombinieren, daß hierdurch für die Diagnostik nutzbare Anisotropieparameter zur Kennzeichnung der optischen Eigenschaften des Anschliffs und des Minerals in Erscheinung traten. Dieses Problem hat keine zwangsläufige mathematische Lösung, analog dem ersten, sondern das Gelingen war hier in hohem Maße von unmittelbarer Intuition und vom Glück abhängig. Demgemäß findet in den folgenden Entwicklungen die besondere Art der Deduktionen häufig ihre Rechtfertigung lediglich durch den endgültigen Erfolg. Man wird diesen Erfolg, insofern er die Diagnostik der absorbierenden Kristalle aus ihrem Anisotropieeffekt im Auflicht auf die gleiche Stufe erhebt, auf der die Bestimmung der durchsichtigen anisotropen Mineralien im durchfallenden Licht seit langem steht, als einen bemerkenswerten Fortschritt ansehen müssen.

## 2. Beziehungen der kompensierenden Einstellungen eines elliptischen Analysators zu den optischen Konstanten des Mineralanschliffs.

Im Anschluß an unsere früheren Arbeiten bevorzugen wir aus den dort dargelegten Gründen für die theoretischen Entwicklungen den Polarisationsvektor. Als Bezugs-

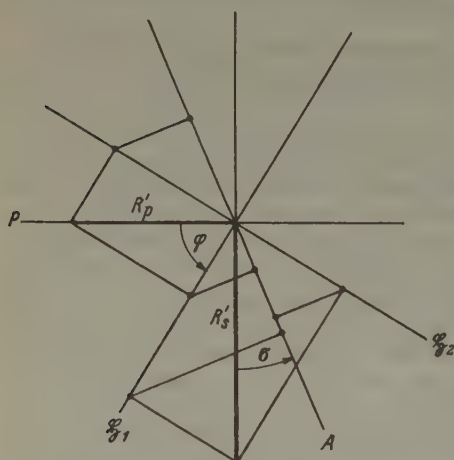


Fig. 1. Zur Ableitung der Formel (1).

richtung der auftretenden Azimute wählen wir die festliegende Polarisationsrichtung  $P$  des Polarisators (Fig. 1). Die Komponenten des reflektierten Lichts, senkrecht und parallel zu dieser Bezugsrichtung, seien  $R'_s$  und  $R'_p$ . Die Polarisations-ebene  $S_1$  der Welle mit der größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Glimmerplättchen bilde, von der Seite des Analysators gesehen, entgegen der Uhrzeigerbewegung gemessen mit  $P$  den Winkel  $\varphi$ ,

die Polarisationsrichtung  $A$  des Analysators, ebenso gemessen, mit  $P$  den Winkel  $\pi/2 + \sigma$ . Die vom Analysator durchgelassenen Komponenten sind dann, aus  $R'_s$  folgend:

$$R'_s \{ \sin \varphi \sin (\varphi - \sigma) \cdot e^{-i 2\pi d / \lambda_1} + \cos \varphi \cos (\varphi - \sigma) \cdot e^{-i 2\pi d / \lambda_2} \}$$

und von  $R'_p$  herstammend:

$$R'_p \{ \cos \varphi \sin (\varphi - \sigma) \cdot e^{-i 2\pi d / \lambda_1} - \sin \varphi \cos (\varphi - \sigma) \cdot e^{-i 2\pi d / \lambda_2} \}.$$

Hierin bedeuten  $d$  die Dicke des Glimmerplättchens,  $\lambda_1$  die Wellenlänge des Lichts mit der größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit,  $\lambda_2$  die Wellenlänge des Lichts mit der kleineren Fortpflanzungsgeschwindigkeit im



Glimmerplättchen, beide zugeordnet der Wellenlänge  $\lambda_0$  in Luft. In der kritischen Einstellung des Glimmerplättchens und des Analysators wird das reflektierte Licht ausgelöscht, d. h. die Summe obiger Komponenten ist Null. Hieraus folgt die Beziehung:

$$\frac{R'_s}{R'_p} = \frac{\sin \varphi \cos(\varphi - \sigma) - \cos \varphi \sin(\varphi - \sigma) \cdot e^{i 2\pi d(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}}{\cos \varphi \cos(\varphi - \sigma) + \sin \varphi \sin(\varphi - \sigma) \cdot e^{i 2\pi d(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}} \quad (1)$$

Hierin ist die stets positive Größe

$$d(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = \Gamma/\lambda_0,$$

wenn  $\Gamma$  den Gangunterschied des Glimmerplättchens bedeutet. Sondert man in (1) das Reelle vom Imaginären, so daß man die Form

$$R'_s/R'_p = A + Bi \quad (2)$$

erhält, so ergibt sich nach einer größeren Reihe von Umformungen:

$$A = \frac{\sin 2\varphi \cos 2(\varphi - \sigma) - \cos 2\varphi \sin 2(\varphi - \sigma) \cos 2\pi(\Gamma/\lambda_0)}{1 + \cos 2\varphi \cos 2(\varphi - \sigma) + \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \sigma) \cos 2\pi(\Gamma/\lambda_0)} \quad (3)$$

$$B = - \frac{\sin 2(\varphi - \sigma) \sin 2\pi(\Gamma/\lambda_0)}{1 + \cos 2\varphi \cos 2(\varphi - \sigma) + \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \sigma) \cos 2\pi(\Gamma/\lambda_0)}.$$

Die Größen  $A$  und  $B$  sind nun andererseits durch die optischen Konstanten des Anschliffs darzustellen. Hierzu benutzen wir die früher von mir abgeleiteten Ausdrücke für  $R'_s$  und  $R'_p$  bei senkrechtem Lichteinfall<sup>1)</sup>. Da wir  $P$  als Bezugsrichtung bestimmt haben, ist im einfallenden Licht  $E'_s = 0$ , und man erhält mit jenen Formeln:

$$\frac{R'_s}{R'_p} = - \frac{\left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1}\right) \sin 2\delta'_1}{\left(1 - \frac{n_0}{n'_2}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1}\right) \sin^2 \delta'_1 + \left(1 - \frac{n_0}{n'_1}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2}\right) \cos^2 \delta'_1} \quad (4)$$

Hierin bedeuten  $n_0$  den Brechungsindex im Medium des Lichteinfalls,  $n'_1, n'_2$  die komplexen Brechungsindizes der in den Anschliff eindringenden Wellen und  $\delta'_1$  das Polarisationsazimut der Welle mit dem Index 1 gegen  $P$  gemessen, aber entsprechend der üblichen Zählweise der Azimute beim Reflexions- und Brechungsproblem, d. h. von der Anschliffseite aus dem einfallenden Licht entgegenblickend, entgegen der Uhrzeigerbewegung. Da die in den Anschliff eindringenden Wellen für Kristalle niederer Symmetrie bei nicht bevorzugter Orientierung der Anschlifffläche elliptisch polarisiert sind, ist  $\delta'_1$  im allgemeinen komplex. Schreiben wir das Achsenverhältnis dieser Polarisationsellipse

$$b/a = \operatorname{tg} \theta,$$

1) Berek, M., Z. Kristallogr. 76 (1931) 405.

wobei  $a > b$  vorausgesetzt ist und  $\theta$  kurz die »Elliptizität« der eindringenden Wellen heißen soll, und bezeichnen wir das Achsenazimut der Polarisationsellipse,  $a$  gegen  $P$  gemessen, mit  $\psi$ , so besteht nach früheren Ableitungen<sup>1)</sup> zwischen  $\delta'$  einerseits und  $\theta, \psi$  andererseits die Beziehung:

$$\operatorname{tg} \delta' = \frac{\sin 2\psi \cos 2\theta + i \sin 2\theta}{1 + \cos 2\psi \cos 2\theta}. \quad (5)$$

Hierbei ist das reelle Azimut  $\psi$  gegen  $P$  so zu messen wie oben für  $\delta'$  angegeben.

Für die Zwecke der Diagnostik interessieren uns nur die Erscheinungen in den beiden Diagonalstellungen des Anschliffs. Wir bezeichnen die eine der beiden in den Anschliff eindringenden Wellen willkürlich mit dem Index 1, die andere mit dem Index 2. »Erste« Diagonallage soll nun diejenige heißen, in welcher das Polarisationsazimut der Welle mit dem Index 1, von der Analysatorseite aus gesehen, entgegen der Uhrzeigerbewegung mit  $P$  den Winkel  $45^\circ$  bildet, »zweite« Diagonallage diejenige, in welcher das Polarisationsazimut derselben Welle, von der Analysatorseite aus gesehen, in Richtung der Uhrzeigerbewegung mit  $P$  den Winkel  $45^\circ$  bildet. Nach dieser Festsetzung werden also sämtliche Azimute, wie es auch meßtechnisch zweckmäßiger ist, von der Analysatorseite aus betrachtet. Daher ist für die erste Diagonallage in die Beziehung (5)  $\psi_1 = -\pi/4$  und für die zweite Diagonallage  $\psi_1 = +\pi/4$  einzuführen. Damit ergibt sich für die Diagonalstellungen:

$$\operatorname{tg} \delta'_1 = \mp \cos 2\theta + i \sin 2\theta, \quad (6)$$

wo das obere Vorzeichen für die »erste«, das untere Vorzeichen für die »zweite« Diagonallage gilt. Bei  $\theta$  erübrigt sich die Hinzufügung eines Index, da die Elliptizität beider eindringender Wellen gleichartig im Umlaufssinn und gleich groß im Betrage ist.

Benutzen wir die bekannten Beziehungen

$$\sin^2 \delta'_1 = \frac{1}{2} (1 - \cos 2\delta'_1); \quad \cos^2 \delta'_1 = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\delta'_1),$$

so erhalten wir aus (4) nach leichter Umformung:

$$\frac{R'_s}{R'_p} = - \frac{\left( \frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \sin 2\delta'_1}{1 - \frac{n_0}{n'_2} \cdot \frac{n_0}{n'_1} + \left( \frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos 2\delta'_1}. \quad (7)$$

1) Berek, M., Z. Kristallogr. 89 (1934) 146, 147.

Aus (6) folgt nun

$$\begin{aligned}\sin 2\delta'_1 &= \frac{2 \operatorname{tg} \delta'_1}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta'_1} = \mp \frac{1}{\cos 2\theta} \\ \cos 2\delta'_1 &= \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \delta'_1}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta'_1} = \pm i \operatorname{tg} 2\theta.\end{aligned}\quad (8)$$

Damit kann man (7) auf die Form bringen:

$$\frac{R'_s}{R'_p} = \frac{1}{\pm \frac{n'_2 n'_1 - n_0^2}{n_0 (n'_1 - n_2)} \cos 2\theta + i \sin 2\theta} \quad (9)$$

Hierin setzen wir für den komplexen Brechungsindex ein:

$$n'_\nu = n_\nu - i k_\nu; \nu = 1, 2,$$

wo  $n_\nu$  der Brechungsindex,  $k_\nu$  der Absorptionskoeffizient für homogene Wellen ist; nur mit solchen haben wir es bei senkrechtem Lichteinfall zu tun. Sondern wir dann im Nenner von (9) das Reelle vom Imaginären, so ergibt sich:

$$\frac{R'_s}{R'_p} = \frac{1}{\pm G \cos 2\theta + i \{\sin 2\theta \mp H \cos 2\theta\}} \quad (10)$$

wo  $G$  und  $H$  folgende Abkürzungen sind:

$$\begin{aligned}G &= \frac{1}{n_0} \cdot \frac{n_2 (n_1^2 + k_1^2) - n_1 (n_2^2 + k_2^2) + n_0^2 (n_2 - n_1)}{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2} \\ H &= \frac{1}{n_0} \cdot \frac{k_2 (n_1^2 + k_1^2) - k_1 (n_2^2 + k_2^2) - n_0^2 (k_2 - k_1)}{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}.\end{aligned}\quad (11)$$

Aus (2) und (10) folgt:

$$\begin{aligned}\pm G \cos 2\theta &= A/(A^2 + B^2) \\ \sin 2\theta \mp H \cos 2\theta &= -B/(A^2 + B^2).\end{aligned}\quad (12)$$

Bezeichnen wir nun die gemäß (3) aus den Einstellungen  $\varphi$  und  $\sigma$  folgenden Größen  $A$  und  $B$  für die erste Diagonallage mit  $A_1$ ,  $B_1$  und für die zweite Diagonallage mit  $A_2$ ,  $B_2$ , so ergeben sich zur Bestimmung der optischen Konstanten  $\theta$ ,  $G$ ,  $H$  des Anschliffs nach (12) folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}+ G \cos 2\theta &= A_1/(A_1^2 + B_1^2); \quad - G \cos 2\theta = A_2/(A_2^2 + B_2^2) \\ \sin 2\theta - H \cos 2\theta &= -B_1/(A_1^2 + B_1^2); \\ \sin 2\theta + H \cos 2\theta &= -B_2/(A_2^2 + B_2^2).\end{aligned}\quad (13)$$

Die Lösungen von (13) sind eindeutig, da zwischen den vier Größen  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  die Beziehung

$$\frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2} = -\frac{A_2}{A_2^2 + B_2^2}$$

besteht. Wir machen aber von dieser Beziehung keinen Gebrauch, sondern geben die Lösungen in symmetrischer Form:

$$\begin{aligned}\sin 2\theta &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2} + \frac{B_2}{A_2^2 + B_2^2} \right\} \\ G &= \frac{1}{2 \cos 2\theta} \left\{ \frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2} - \frac{A_2}{A_2^2 + B_2^2} \right\} \\ H &= \frac{1}{2 \cos 2\theta} \left\{ \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2} - \frac{B_2}{A_2^2 + B_2^2} \right\}\end{aligned}\quad (14)$$

### 3. Die Elliptizität $\theta$ der in den Anschliff eindringenden Wellen.

(Erkennung monokliner und trikliner Symmetrie.)

Für alle Anschliffe optisch einachsiger Kristalle ist  $\theta$  immer gleich Null. Bei rhombischen Kristallen kann  $\theta$  in der Regel nur auf solchen Schnitten merklich von Null verschieden sein, die nahezu senkrecht zu einer der vier Windungsachsen liegen. Solche Anschliffe werden daher zwischen gekreuzten Nicols höchstens einen ganz schwachen Anisotropieeffekt darbieten, und somit sind Anschliffe mit stärkerem Anisotropieeffekt, bei denen  $\theta$  von Null verschieden ist, dem monoklinen oder triklinen Kristallsystem zuzurechnen.

Bei der Feststellung dieser niederen Symmetrien kommt es also weniger auf den numerischen Betrag von  $\theta$  an, als vielmehr nur darauf, ob  $\theta$  von Null verschieden ist oder nicht. Dieses aber läßt sich ohne jede Berechnung, allein auf Grund der kompensierenden Einstellungen des elliptischen Analysators, entscheiden. Aus (13) und (14) folgt nämlich, daß im Falle  $\theta = 0$  gleichzeitig

$$\frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2} = -\frac{A_2}{A_2^2 + B_2^2} \quad \text{und} \quad \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2} = -\frac{B_2}{A_2^2 + B_2^2}$$

werden müssen, was

$$A_1 = -A_2 \quad \text{und} \quad B_1 = -B_2 \quad (15)$$

zur Folge hat. Bezeichnen wir nun die kritischen Winkelpaare  $\sigma, \varphi$  in den beiden Diagonalstellungen des Anschliffs entsprechend  $A_1, B_1$  und  $A_2, B_2$  mit  $\sigma_1, \varphi_1$  bzw.  $\sigma_2, \varphi_2$ , so wird die Bedingung (15) identisch mit:

$$\sigma_1 = -\sigma_2 \quad \text{und} \quad \varphi_1 = -\varphi_2. \quad (16)$$

Ergeben sich also an einem Kristalldurchschnitt mit stärkerem Anisotropieeffekt nach Ausführung der Kompensation in beiden Diagonalstellungen die Bedingungen (16) für die Einstellungen des elliptischen Analysators innerhalb der Fehlergrenzen nicht gleichzeitig erfüllt, so ist schon damit, ohne jede weitere Berechnung, eine niedere, d. h. monokline oder triklone Symmetrie des Kristalls festgestellt.



Im anderen Falle, der übrigens für die Erzminerale am häufigsten auftritt, wenn nämlich die Bedingungen (16) innerhalb der Meßgenauigkeit gleichzeitig erfüllt sind, ist ein bindender Schluß hinsichtlich der optischen Symmetrie des Kristalls nicht zu folgern; denn auch in Kristallen niedrigster Symmetrie können spezielle Anschliffrichtungen lineare Polarisierung der eindringenden Wellen aufweisen, z. B. bei monoklinen Kristallen alle Schnitte senkrecht zur optischen Symmetrieebene. Zur Entscheidung der optischen Symmetrie bietet sich dann der im folgenden Abschnitt dargelegte Weg.

#### 4. Der charakteristische Winkel $\tau$ .

(Unterscheidung optisch einachsiger und optisch zweiachsiger Kristalle; der komplexe optische Charakter des Anschliffs bzw. des Kristalls; Diagnostik der Mineralien.)

Wir schreiben gemäß (11):

$$\frac{H}{G} = \frac{k_2(n_1^2 + k_1^2) - k_1(n_2^2 + k_2^2) - n_0^2(k_2 - k_1)}{n_2(n_1^2 + k_1^2) - n_1(n_2^2 + k_2^2) + n_0^2(n_2 - n_1)} = \operatorname{tg} \tau. \quad (17)$$

Den hierdurch definierten Winkel  $\tau$  nennen wir den »charakteristischen« Winkel und zählen ihn von  $-90^\circ$  bis  $+90^\circ$ . Für diesen Parameter lassen sich sehr bemerkenswerte Eigenschaften nachweisen.

Um sie zu entwickeln, schreiben wir den komplexen Brechungsindex in der Form:

$$n' = n - ik = (\sqrt{P^2 + Q^2} \cdot e^{i\Phi})^{-\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

Bei homogenen Wellen folgt dann nach Sonderung des Reellen vom Imaginären in (18) für den Brechungsindex:

$$n = \frac{\cos \frac{1}{2}\Phi}{\sqrt[4]{P^2 + Q^2}}, \quad (19)$$

für den Absorptionskoeffizienten

$$k = \frac{\sin \frac{1}{2}\Phi}{\sqrt[4]{P^2 + Q^2}}, \quad (20)$$

und gleichzeitig ist

$$\operatorname{tg} \Phi = P/Q. \quad (21)$$

Für optisch einachsige Kristalle erhält man zu einer beliebigen Richtung  $\zeta$  gegen die optische Achse für die außerordentliche Welle, wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} P &= \frac{2n_\omega k_\omega}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} \cos^2 \zeta + \frac{2n_e k_e}{(n_e^2 + k_e^2)^2} \sin^2 \zeta \\ Q &= \frac{n_\omega^2 - k_\omega^2}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} \cos^2 \zeta + \frac{n_e^2 - k_e^2}{(n_e^2 + k_e^2)^2} \sin^2 \zeta. \end{aligned} \quad (22)$$

1) Berek, M., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 64 (Abt. A) (1931) 132, 135.

Identifizieren wir nun in (17) die Indizes 2 als der ordentlichen Welle zugehörig, die Indizes 1 als der außerordentlichen Welle zugehörig und beachten, daß nach (19) und (20) für die außerordentliche Welle die Beziehung besteht

$$n^2 + k^2 = 1/\sqrt{P^2 + Q^2}$$

so erhalten wir aus (17) nach kurzer Zwischenrechnung streng:

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{k_\omega - (n_\omega^2 + k_\omega^2 - n_0^2) \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} - n_0^2 k_\omega \sqrt[4]{P^2 + Q^2}}{n_\omega - (n_\omega^2 + k_\omega^2 + n_0^2) \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} + n_0^2 n_\omega \sqrt[4]{P^2 + Q^2}}. \quad (23)$$

Aus (21) leitet man ab:

$$\begin{aligned} \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt[1/2]{(\sqrt{P^2 + Q^2} - Q)} \\ \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt[1/2]{(\sqrt{P^2 + Q^2} + Q)}. \end{aligned} \quad (24)$$

ferner aus (22):

$$P^2 + Q^2 = \left\{ \frac{\cos^2 \zeta}{n_\omega^2 + k_\omega^2} + \frac{\sin^2 \zeta}{n_\varepsilon^2 + k_\varepsilon^2} \right\}^2 - \left\{ \frac{2(n_\omega k_\varepsilon - n_\varepsilon k_\omega)}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)(n_\varepsilon^2 + k_\varepsilon^2)} \sin \zeta \cos \zeta \right\}^2. \quad (25)$$

Das subtraktive Glied in (25) ist immer sehr klein gegen das erste. Es ist dies der Grund dafür, warum bei optisch einachsigen Kristallen, auch wenn sie sehr starke Absorption besitzen, nur außerordentlich kleine Abweichungen in der Variation des Brechungsindex der außerordentlichen Welle gegen das Fresnelsche Gesetz durchsichtiger Kristalle auftreten. Man erhält also so gut wie vollkommen streng:

$$\sqrt{P^2 + Q^2} = \frac{\cos^2 \zeta}{n_\omega^2 + k_\omega^2} + \frac{\sin^2 \zeta}{n_\varepsilon^2 + k_\varepsilon^2} \quad (26)$$

und hiermit nach (24):

$$\begin{aligned} \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt{\frac{k_\omega^2 \cos^2 \zeta}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} + \frac{k_\varepsilon^2 \sin^2 \zeta}{(n_\varepsilon^2 + k_\varepsilon^2)^2}} \\ \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt{\frac{n_\omega^2 \cos^2 \zeta}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} + \frac{n_\varepsilon^2 \sin^2 \zeta}{(n_\varepsilon^2 + k_\varepsilon^2)^2}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Ersetzen wir in (26) und (27)  $\cos^2 \zeta$  durch  $1 - \sin^2 \zeta$ , so erhalten wir

$$\begin{aligned} \sqrt{P^2 + Q^2} &= \frac{1}{n_\omega^2 + k_\omega^2} - \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{1}{n^2 + k^2} \right) \\ \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt{\frac{k_\omega^2}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} - \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{k}{n^2 + k^2} \right)^2} \\ \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \sqrt{\frac{n_\omega^2}{(n_\omega^2 + k_\omega^2)^2} - \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{n}{n^2 + k^2} \right)^2}, \end{aligned} \quad (28)$$

wo das Zeichen  $\Delta_{\omega, \varepsilon}$  ausdrücken soll, daß von dem nachstehenden Ausdruck die Differenz für die Indizes  $\omega$  und  $\varepsilon$  gebildet werden soll. Da diese Differenz immer wesentlich kleiner ist als der davorstehende, von dem Faktor  $\sin^2 \zeta$  freie Summand, kann man statt (28) in guter Annäherung schreiben:

$$\begin{aligned}
 \sqrt{P^2 + Q^2} &= \frac{1}{n_\omega^2 + k_\omega^2} - \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{1}{n^2 + k^2} \right) \\
 \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \frac{k_\omega}{n_\omega^2 + k_\omega^2} - \frac{n_\omega^2 + k_\omega^2}{2 k_\omega} \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{k}{n^2 + k^2} \right)^2 \\
 \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} &= \frac{n_\omega}{n_\omega^2 + k_\omega^2} - \frac{n_\omega^2 + k_\omega^2}{2 n_\omega} \sin^2 \zeta \cdot \Delta_{\omega, \varepsilon} \left( \frac{n}{n^2 + k^2} \right)^2.
 \end{aligned} \quad (29)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (23) ein, so heben sich nach Zusammenfassung sowohl im Zähler wie im Nenner alle Glieder fort, die nicht den Faktor  $\sin^2 \zeta$  enthalten, und es ergibt sich in derselben Annäherung, in der die Beziehungen (29) gelten:

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{\sin^2 \zeta \cdot f(n_0, n_\omega, k_\omega, n_\varepsilon, k_\varepsilon)}{\sin^2 \zeta \cdot g(n_0, n_\omega, k_\omega, n_\varepsilon, k_\varepsilon)}. \quad (30)$$

Auf die Berechnung der nur von den optischen Konstanten des Minerals und von  $n_0$  abhängigen Funktionen  $f$  und  $g$  kommt es uns hier gar nicht an, da sie sich aus der vorliegenden Rechnung nur näherungsweise ergeben würden. Was hier für uns wichtig ist, ist vielmehr die Feststellung, daß nach (30) der charakteristische Winkel  $\tau$  bei optisch einachsigen Kristallen von der Orientierung  $\zeta$  der Anschlifffläche unabhängig ist. Wenn dies auch nicht ganz streng gilt, sondern nur im Bereiche der Annäherungen (29), so liegen doch die tatsächlichen Abweichungen in den Grenzen der Meßgenauigkeit.

Für optisch zweiachsige Kristalle gilt dies nicht, selbst dann nicht, wenn wir die Variation der Anschliffnormale nur innerhalb ein und derselben optischen Symmetrieebene eines rhombischen Kristalls betrachten. Dies ist ohne weitere Rechnung leicht zu übersehen: Lassen wir die Richtung der Anschliffnormale innerhalb der Symmetrieebene ( $x, z$ ) variieren, so daß  $\zeta$  den Winkel der Anschliffnormale gegen  $z$  mißt, dann ist an Stelle von (23) zu schreiben:

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{k_y - (n_y^2 + k_y^2 - n_0^2) \sin^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} - n_0^2 k_y \sqrt[2]{P^2 + Q^2}}{n_y - (n_y^2 + k_y^2 + n_0^2) \cos^{1/2} \Phi \sqrt[4]{P^2 + Q^2} + n_0^2 n_y \sqrt[2]{P^2 + Q^2}},$$

wo nun die  $\Phi$ ,  $P$  und  $Q$  enthaltenden Terme sich aus (29) ergeben, wenn man die Indizes  $\omega$  durch  $x$  und die Indizes  $\varepsilon$  durch  $z$  ersetzt. Man erhält also schließlich einen Ausdruck von der Form

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{p + q \cdot \sin^2 \zeta}{r + s \cdot \sin^2 \zeta},$$

wo zwar  $p, q, r, s$  wiederum nur Funktionen der optischen Konstanten des Kristalls und von  $n_0$  sind, aber nicht mehr  $p$  und  $r$  gleichzeitig Null werden, sondern von derselben Größenordnung sind wie  $q$  und  $s$ . Daher ist bei optisch zweiachsigen Kristallen  $\tau$  stark von der Orientierung des Anschliffs abhängig. Die nähere Untersuchung zeigt, daß hier bei demselben Mineral, mit der Richtung des Anschliffs wechselnd,  $\tau$  alle Werte zwischen  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$  durchläuft. Wir erhalten also folgendes Ergebnis:

Bestimmt man für zwei verschieden orientierte Durchschnitte desselben Kristalls den Winkel  $\tau$ , so ist der Kristall optisch einachsig, wenn dieser Parameter sich für beide

Durchschnitte dem Vorzeichen und dem Betrage nach gleich ergibt, dagegen optisch zweiachsig, wenn dieser Parameter sich für die beiden Durchschnitte entweder dem Vorzeichen nach oder dem Betrage nach oder in beiderlei Hinsicht verschieden ergibt. Die Diagnostik wird besonders scharf, wenn man Durchschnitte mit stark unterschiedlichen Anisotropieeffekten auswählt.

Aus den Einstellelementen  $\sigma$ ,  $\varphi$  des elliptischen Analysators kann man nicht unmittelbar übersehen, ob  $\tau$  für zwei Anschliffe denselben Wert hat oder nicht; man muß also in jedem Falle  $\tau$  berechnen. Diese Berechnung wird aber sehr einfach. Sie interessiert ja nur dann, wenn die Meßparameter  $\sigma$ ,  $\varphi$  der Bedingung (16) genügen, wenn also  $\theta = 0$  ist und die Beziehungen (15) bestehen. Man erhält dann aus (17):

$$G = A/(A^2 + B^2); H = B/(A^2 + B^2) \quad (31)$$

also

$$\operatorname{tg} \tau = H/G = B/A \quad (32)$$

und zufolge (3):

$$\operatorname{tg} \tau = - \frac{\sin 2(\varphi - \sigma) \sin 2\pi'(\Gamma/\lambda_0)}{\sin 2\varphi \cos 2(\varphi - \sigma) - \cos 2\varphi \sin 2(\varphi - \sigma) \cos 2\pi(\Gamma/\lambda_0)} \quad (33)$$

wobei  $\sigma$  und  $\varphi$  die Mittelwerte der Einstellungen für beide Diagonallagen des Anschliffs sind, nämlich

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2); \varphi = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (34)$$

Ist das Vorzeichen des charakteristischen Winkels positiv, so nennen wir den optischen Charakter des Anschliffs »komplex positiv«; ist das Vorzeichen von  $\tau$  negativ, so sagen wir, der Anschliff hat einen »komplex negativen« optischen Charakter. Die Bedeutung dieser Benennungen erhellt aus folgendem:

Wenn man in (17) Zähler und Nenner durch  $(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)$  dividiert, erhält man:

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{\frac{k_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{k_1}{n_1^2 + k_1^2} - \frac{n_0^2(k_2 - k_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)}}{\frac{n_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{n_1}{n_1^2 + k_1^2} + \frac{n_0^2(n_2 - n_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_1^2 + k_2^2)}} \quad (35)$$

Bei den uns hier interessierenden Mineralien ist für  $n_0 = 1$  sowohl im Zähler wie im Nenner von (35) der letzte Term immer sehr klein gegen die Differenz der beiden vorhergehenden. Bezeichnet man nun  $n/(n^2 + k^2)$  als »reduzierten« Brechungsindex und  $k/(n^2 + k^2)$  als »reduzierten« Absorptionskoeffizienten, so besteht, solange nicht gerade  $k_1$  nahezu gleich  $k_2$  und  $n_1$  nahezu gleich  $n_2$  ist, wie aus (35) ersichtlich, folgende Beziehung:



Ist  $\tau$  positiv, so hat die Welle mit dem größeren reduzierten Brechungsindex zugleich den größeren reduzierten Absorptionskoeffizienten; ist  $\tau$  negativ, so hat die Welle mit dem größeren reduzierten Brechungsindex den kleineren reduzierten Absorptionskoeffizienten.

Bei optisch einachsigen Kristallen ist der komplexe optische Charakter eines beliebig orientierten Anschliffs zugleich der komplexe optische Charakter des Minerals. Bei optisch zweiachsigen Kristallen hingegen variiert der komplexe optische Charakter mit der Anschliffrichtung.

Der charakteristische Winkel  $\tau$  läßt sich ohne Schwierigkeit auf  $2^\circ$  genau bestimmen: Da er sich bei optisch einachsigen Mineralien auf allen Durchschnitten desselben Minerals gleich groß ergibt, dagegen sein Spielraum für die einzelnen Mineralien zwischen  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$  liegt, ist für optisch einachsige Mineralien das Differenzierungsvermögen des charakteristischen Winkels dem des Reflexionsvermögens durchaus ebenbürtig. Bei optisch zweiachsigen Mineralien charakterisiert  $\tau$  nach Vorzeichen und Betrag nur den betreffenden Anschliff. Man muß also hier die Anschliffe mit den stärksten Anisotropieeffekten aussuchen, um  $\tau$ , wenn auch nicht ganz so scharf, zur Mineraldiagnostik benutzen zu können.

### 5. Die reduzierte Doppelbrechung $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$ und die reduzierte Doppelabsorption $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$ .

(Bestimmung der reduzierten Hauptdoppelbrechungen und des Charakters der Wellen.)

Wir bilden aus den Parametern  $G$  und  $H$  ferner folgende abgeleiteten Parameter:

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = G/(G^2 + H^2); \quad \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 = H/(G^2 + H^2). \quad (36)$$

Wir nennen  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  die »reduzierte« Doppelbrechung und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  die »reduzierte« Doppelabsorption. Die Bedeutung dieser Bezeichnungen erhellt, wenn wir in (36) die Werte von  $G$  und  $H$  aus (11) einsetzen. Die Ausrechnung ergibt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 &= n_0 \frac{\frac{n_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{n_1}{n_1^2 + k_1^2} + \frac{n_0^2 (n_2 - n_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)}}{1 + n_0^2 \frac{n_0^2 - 2(n_2 n_1 - k_2 k_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)}} \\ \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 &= n_0 \frac{\frac{k_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{k_1}{n_1^2 + k_1^2} - \frac{n_0^2 (k_2 - k_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)}}{1 + n_0^2 \frac{n_0^2 - 2(n_2 n_1 - k_2 k_1)}{(n_1^2 + k_1^2)(n_2^2 + k_2^2)}} \end{aligned} \quad (37)$$

Für solche Kristalle, die schon in normaler Dünnschliffdicke undurchsichtig sind, und die uns hier zunächst lediglich interessieren, ist für  $n_0 = 4$  in guter Annäherung:

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 \approx \frac{n_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{n_1}{n_1^2 + k_1^2}$$

$$\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 \approx \frac{k_2}{n_2^2 + k_2^2} - \frac{k_1}{n_1^2 + k_1^2}.$$

Es ist also die reduzierte Doppelbrechung  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  näherungsweise gleich der Differenz der reduzierten Brechungsindizes und die reduzierte Doppelabsorption  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  näherungsweise gleich der Differenz der reduzierten Absorptionskoeffizienten.

In der Praxis werden nur die Hauptwerte von  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  interessieren. Man erhält sie durch Messung an orientierten Anschliffen oder durch Auswahl solcher Kristalldurchschnitte aus einem derben Stück, die zwischen gekreuzten Nicols am meisten aufhellen. Es wächst bei ein und demselben Mineral die Stärke des Anisotropieeffektes auf verschiedenen Durchschnitten proportional mit  $(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)^2 + (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)^2$ .

Da in den interessierenden Fällen in der Regel die Bedingung (16) für die Einstellelemente  $\sigma$ ,  $\varphi$  erfüllt sein wird, ergeben sich auch für  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  sehr einfache Beziehungen. Man erhält dann wegen (31) aus (36):

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = A; \quad \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 = B, \quad (38)$$

wo  $A$  und  $B$  aus (3) mit Hilfe der Einstellelemente nach (34) berechnet werden.

Das Vorzeichen von  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  bzw. von  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  gibt normalerweise an, welche der beiden Wellen den größeren reduzierten Brechungsindex und welche den größeren reduzierten Absorptionskoeffizienten hat. Dieser Entscheid ist besonders bei optisch einachsigen Kristallen von Interesse, da bei diesen für jeden Kristalldurchschnitt der Charakter der Wellen derselbe bleibt. Ist bei solchen Kristallen die Spur der kristallographischen Hauptachse in der Anschlifffläche bekannt, so läßt sich aus der Messung an jedem beliebig orientierten Anschliff entscheiden, ob  $\mathfrak{N}_\omega > \mathfrak{N}_e$  bzw.  $\mathfrak{R}_\omega > \mathfrak{R}_e$  ist oder umgekehrt.

Zwischen dem charakteristischen Winkel  $\tau$  und den Anisotropieparametern  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  besteht eine sehr einfache Beziehung: Nach (17) und (36) ist

$$\operatorname{tg} \tau = (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) / (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1).$$

Wir haben nicht  $\operatorname{tg} \tau$ , sondern den Winkel  $\tau$  als kennzeichnende Größe gewählt, weil in den Fällen, wo  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  klein gegen  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  ist, die durch

die unvermeidlichen Meßfehler bewirkte Ungenauigkeit sich in  $\text{tg } \tau$  relativ stark auswirkt, während sie  $\tau$  nur wenig beeinflusst.

## 6. Das Verhältnis der beiden uniradien Reflexionsvermögen $\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$ . (Bireflexion und uniradien Reflexionsvermögen.)

Zwischen den beiden uniradien Reflexionsvermögen  $\mathfrak{R}_1$ ,  $\mathfrak{R}_2$  und den Anisotropieparametern  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  besteht eine überaus einfache Beziehung. Schreiben wir die reflektierte Welle einmal in der Form

$$R'_s/R'_p = A + Bi = \text{tg } \chi_P \cdot e^{i\Delta_P}, \quad (40)$$

wo  $\Delta_P$  die kompensierende Phasendifferenz und  $\chi_P$  das Azimut der wiederhergestellten linearen Polarisierung ist, beide bezogen auf die Richtung  $P$ . Stellen wir zweitens die reflektierte Welle durch ihre uniradien Komponenten dar:

$$R'_2/R'_1 = \text{tg } \chi_1 \cdot e^{i\Delta_1}, \quad (41)$$

wo nun Phasendifferenz  $\Delta_1$  und Azimut  $\chi_1$  auf die uniradien Richtung 1 bezogen sind. Um  $R'_2/R'_1$  durch  $R'_s/R'_p$  auszudrücken, müssen wir drittens die Polarisationsellipse der reflektierten Welle durch das Achsenazimut  $\psi$  und das Achsenverhältnis  $\text{tg } \vartheta$  darstellen. Zwischen einem auf dieselbe Bezugsrichtung bezogenen Wertesystem  $\chi$ ,  $\Delta$ ,  $\psi$ ,  $\vartheta$  besteht nun ein Zusammenhang, der sich am einfachsten durch folgende, wohl noch unbekannte Merkgel darstellen läßt:

In einem rechtwinkligen sphärischen Dreieck

(Fig. 2) sind  $2\psi$  und  $2\vartheta$  Katheten,  $2\chi$  Hypotenuse und  $\Delta$  der von  $2\psi$  und  $2\chi$

eingeschlossene Winkel. Man erhält also durch Anwendung der Neperschen Regel auf dieses rechtwinklige Dreieck:

$$\cos 2\chi_1 = \cos 2\psi_1 \cos 2\vartheta_1$$

und hieraus durch Auflösung nach  $\text{tg}^2 \chi_1$ :

$$\text{tg}^2 \chi_1 = \frac{1 - \cos 2\psi_1 \cos 2\vartheta_1}{1 + \cos 2\psi_1 \cos 2\vartheta_1}. \quad (42)$$

Ferner ist nach Fig. 3:

$$\psi_P = \pi/4 + \psi_1; \quad \vartheta_P = \vartheta_1 \quad (43)$$

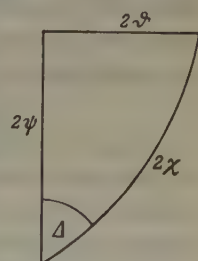


Fig. 2. Geometrische Darstellung der Beziehungen zwischen  $\psi$ ,  $\vartheta$ ,  $\chi$ ,  $\Delta$ .

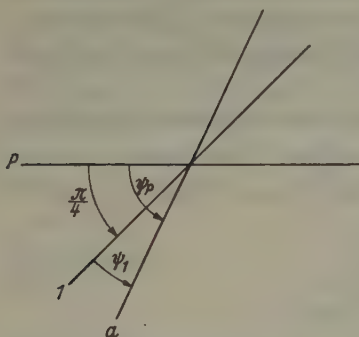


Fig. 3. Übergang von  $P$  zur uniradien Richtung 1 als Bezugsrichtung für die große Achse  $a$  der Polarisationsellipse im reflektierten Licht.

und wiederum aus Fig. 2 durch wiederholte Anwendung der Neperschen Regel folgend:

$$\sin 2\psi \cos 2\vartheta = \sin 2\chi \cos A. \quad (44)$$

Mit Hilfe von (43) und (44) erhält man sukzessive aus (42):

$$\operatorname{tg}^2 \chi_1 = \frac{1 - \sin 2\psi_P \cos 2\vartheta_P}{1 + \sin 2\psi_P \cos 2\vartheta_P} = \frac{1 - \sin 2\chi_P \cos A_P}{1 + \sin 2\chi_P \cos A_P}. \quad (45)$$

Da ferner nach (40)

$$\operatorname{tg} \chi_P \cos A_P = A \text{ und } \operatorname{tg}^2 \chi_P = A^2 + B^2$$

ist, ergibt sich aus (45) nach leichten Umformungen:

$$\operatorname{tg}^2 \chi_1 = \frac{(1 - A)^2 + B^2}{(1 + A)^2 + B^2}. \quad (46)$$

Setzt man andererseits nach (41)

$$\operatorname{tg}^2 \chi_1 = \operatorname{Norm} \left( \frac{R_2}{R_1} \right) = \frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1},$$

so wird schließlich

$$\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} = \frac{(1 - A)^2 + B^2}{(1 + A)^2 + B^2}. \quad (47)$$

Hierin sind  $\mathfrak{R}_2$  und  $\mathfrak{R}_1$  im Falle  $\theta = 0$ , wenn also die Bedingungen (16) erfüllt sind, identisch mit den beiden uniradialen Reflexionsvermögen. Man erhält dann also gemäß (47) und (38):

$$\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} = \frac{\{1 - (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)\}^2 + (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)^2}{\{1 + (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)\}^2 + (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)^2}. \quad (48)$$

Es liefert also die Messung von  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  und von  $\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_1$  unmittelbar auch das Verhältnis der beiden uniradialen Reflexionsvermögen, und zwar sehr genau. Das ist besonders deshalb bemerkenswert, weil photometrisch zwar das mittlere Reflexionsvermögen  $\bar{\mathfrak{R}}$  leicht und genau bestimmbar ist, dagegen die photometrische Ermittlung der uniradialen Reflexionsvermögen einen umständlicheren Meßvorgang erfordert, wenn man gröbere Fehler ausschalten will.

Ist das mittlere Reflexionsvermögen  $\bar{\mathfrak{R}}$  aus photometrischen Messungen bekannt, so ergibt sich wegen

$$\bar{\mathfrak{R}} = \frac{1}{2} (\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_1) \quad (49)$$

für die Bireflexion:

$$\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 = 2\bar{\mathfrak{R}} \frac{\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} - 1}{\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} + 1} \quad (50)$$

und für die uniradialen Reflexionsvermögen:

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{2\bar{\mathfrak{R}}}{\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1 + 1}; \quad \mathfrak{R}_2 = \frac{2\bar{\mathfrak{R}}}{\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1 + 1} \cdot \frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1}. \quad (51)$$



## 7. Allgemeine Bemerkungen.

Die hier behandelten Anisotropieparameter zeigen vielfach oder sogar in der Regel eine starke Dispersion mit der Wellenlänge des Lichts. Auch die Stärke der Dispersion läßt sich diagnostisch verwerten.

Alle Messungen nach der hier entwickelten Methode werden zweckmäßig nur gegen Luft als Einfallsmedium ausgeführt. Die Berücksichtigung anderer Immersionsmedien führt nicht nennenswert weiter, da, wie aus (37) ersichtlich ist,  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  in erster Annäherung proportional zum Brechungsindex des Einfallsmediums sind.

Die an polierten Anschliffen gemessenen Anisotropieparameter sind nicht identisch mit denen, die man aus den optischen Konstanten  $n$  und  $k$  der Kristalle nach den abgeleiteten Formeln berechnen könnte, wenn diese Konstanten bekannt wären. Auch beim Reflexionsvermögen verhält es sich bekanntlich so, daß der photometrisch gemessene Wert in der Regel kleiner ist als der den physikalischen Konstanten  $n$  und  $k$  entsprechende. Ursache ist der Oberflächenfilm des Anschliffs, erzeugt durch den Schleif- und Polierprozeß. Für die Diagnostik der Erzminerale dürfte das kaum eine entscheidende Rolle spielen, sofern man von extremen Varianten im Schleif- und Polierprozeß absieht.

## 8. Der Grenzfall sehr schwach absorbierender und durchsichtiger Kristalle.

Obwohl die vorliegende Methode in erster Linie für die optische Bestimmung stark absorbierender Kristalle entwickelt wurde, kann es Fälle geben, in denen sie auch für die Bestimmung schwach absorbierender Kristalle von Nutzen wird, z. B. dann, wenn sich die Kristalle aus technischen Gründen nicht so dünn herstellen oder schleifen lassen, daß durchfallendes Licht anwendbar wird. Sofern dann die Absorptionskoeffizienten  $k$  sehr klein sind, werden die Größen  $\theta$ ,  $\tau$  und  $\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1$  sämtlich praktisch Null, und es verbleiben für die Bestimmung nur die Parameter  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und  $\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$ . Da dann ferner stets  $\varphi = \sigma$  wird, ist das Glimmerplättchen gar nicht erforderlich, sondern allein ein drehbarer Analysator. Man erhält in diesem Fall aus (3) und (38) einfach

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = \operatorname{tg} \sigma \quad (52)$$

und aus (37):

$$\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1 = \frac{n_0(n_2 - n_1)}{n_0^2 - n_1 n_2}, \quad (53)$$

ferner aus (48) und (52):

$$\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} = \left[ \frac{1 - (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)^2}{1 + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)^2} \right] = \operatorname{cotg}^2(45 + \sigma). \quad (54)$$

Im Gegensatz zu den stark absorbierenden Kristallen wird hier  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  nach (53) in hohem Maße vom Brechungsindex  $n_0$  des Einfallsmediums abhängig. Man kann daher durch Anwendung zweier verschiedener Einfallsm Medien die Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_0$  selbst bestimmen. Unterscheiden wir die beiden Einfallsm Medien durch ihre Brechungsindizes  $n'_0$  und  $n''_0$  und die zugeordneten Analysatordrehungen durch  $\sigma'$  und  $\sigma''$ , so ergeben sich nach (52) und (53) für die beiden Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  zunächst folgende beiden quadratischen Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_1 \frac{(n_0'^2 - n_0''^2) \operatorname{tg} \sigma' \operatorname{tg} \sigma''}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'} &= n_0' n_0'' \frac{n_0'' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0' \operatorname{tg} \sigma'}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'} \\ n_2^2 - n_2 \frac{(n_0'^2 - n_0''^2) \operatorname{tg} \sigma' \operatorname{tg} \sigma''}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'} &= n_0' n_0'' \frac{n_0'' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0' \operatorname{tg} \sigma'}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'}. \end{aligned} \quad (55)$$

Hieraus erhält man durch Zusammenfassung beider Gleichungen für die Doppelbrechung die einfache Beziehung:

$$n_2 - n_1 = \frac{(n_0'^2 - n_0''^2) \operatorname{tg} \sigma' \operatorname{tg} \sigma''}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'} \quad (56)$$

und für das Produkt der beiden Brechungsindizes ebenso einfach:

$$n_2 n_1 = n_0' n_0'' \frac{n_0'' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0' \operatorname{tg} \sigma'}{n_0' \operatorname{tg} \sigma'' - n_0'' \operatorname{tg} \sigma'}. \quad (57)$$

Für  $\sigma'$  bzw.  $\sigma''$  ist jedesmal der Mittelwert aus den kritischen Einstellungen des Analysators für beide Diagonallagen des Kristalls zu nehmen, also

$$\sigma' = \frac{1}{2}(\sigma'_1 - \sigma'_2); \sigma'' = \frac{1}{2}(\sigma''_1 - \sigma''_2). \quad (58)$$

Die Vorzeichen der gemessenen Winkel sind auch hier sorgfältig zu beachten.

## 9. Messungen.

Nachstehend folgt das Ergebnis einiger Messungen, die ich nach der hier entwickelten Methode ausgeführt habe. Als Lichtquelle wurde eine Niedervoltlampe in Verbindung mit einem sehr lichtstarken Monochromator benutzt.

Tabelle I. Der charakteristische Winkel.

$\lambda = 550 \text{ m}\mu.$

Rotnickelkies.

Nr.	Anisotropieeffekt geschätzt	$\Delta \mathfrak{N}$	$\Delta \mathfrak{R}$	$\tau$	$(\Delta \mathfrak{N})^2 + (\Delta \mathfrak{R})^2$
1	stark	+ 0,024	+ 0,031	+ 52°	0,0015
2	mäßig	— 0,021	— 0,027	+ 52	0,0011
3	schwach	— 0,015	— 0,018	+ 50	0,0005
4	sehr schwach	+ 0,009	+ 0,012	+ 53	0,0002

Tabelle I (Fortsetzung).  
Antimonglanz.

Nr.	Anisotropieeffekt geschätzt	$\Delta \mathcal{R}$	$\Delta \mathcal{R}$	$\tau$	$(\Delta \mathcal{R})^2 + (\Delta \mathcal{R})^2$
1	sehr stark	+ 0,096	— 0,007	— 4°	0,0092
2	stark	— 0,089	+ 0,043	— 8	0,0084
3	mäßig	— 0,049	— 0,006	+ 7	0,0024
4	mäßig	— 0,045	0,000	0	0,0020
5	schwach	— 0,039	— 0,009	+ 13	0,0016
6	sehr schwach	+ 0,028	+ 0,010	+ 20	0,0009
7	äußerst schwach	— 0,023	— 0,004	+ 10	0,0005

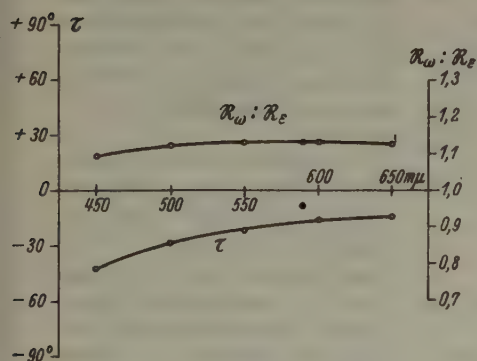
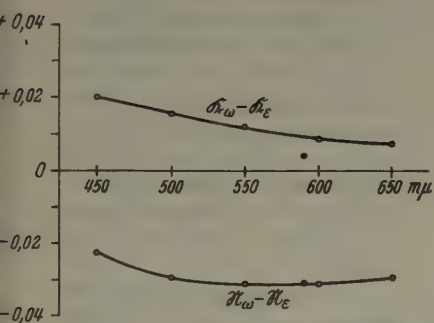


Fig. 4. Eisenglanz || c.

○ Eigene Messungen an einem polierten Anschliff von Elba.

● Berechnet aus den von K. Försterling nach der Drudeschen Methode ermittelten Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten.

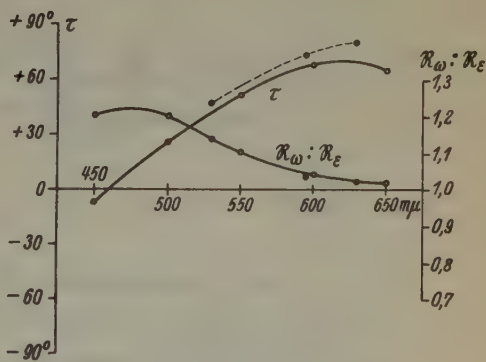
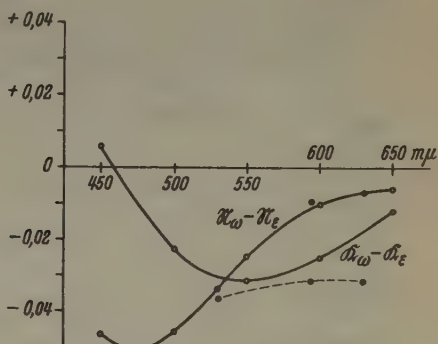


Fig. 5. Rotnickelkies, annähernd || c.

○ Eigene Messungen an einem polierten Anschliff von Sangerhausen.

● Berechnet aus den von W. Faber photometrisch gegen Luft und gegen Öl gemessenen uniradiellen Reflexionsvermögen.

Tab. I zeigt das unterschiedliche Verhalten optisch einachsiger und optisch zweiachsiger Kristalle hinsichtlich des charakteristischen Winkels  $\tau$ . Die Messungen wurden an je einem Anschliff eines derben Stückes von Rotnickelkies und eines ebensolchen Stückes von Antimonglanz ausgeführt. In der Anschlifffläche lagen verschieden orientierte Kristalldurchschnitte regellos nebeneinander. Einige davon sind in Tab. I nach Schätzung der relativen Stärke des Anisotropieeffekts geordnet. Die verschiedenen Vorzeichen von  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  bzw. von  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  sind durch die zufällige Reihenfolge der beiden Diagonallagen veranlaßt und an sich belanglos. Wesentlich für  $\tau$  ist nur das Verhältnis  $(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) : (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)$  einschließlich des Vorzeichens.

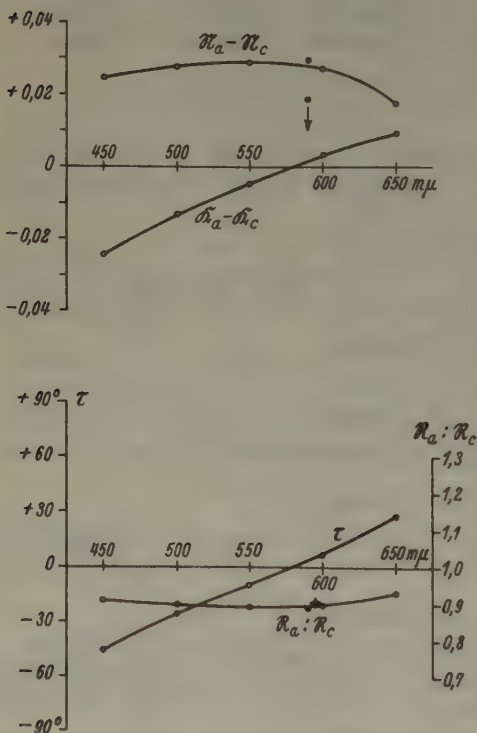


Fig. 6. Antimonglanz  $\perp b$ .

- Eigene Messungen an einem polierten Anschliff von Shikoku.
- Berechnet aus den von P. Drude und E. C. Müller an frischen Spaltflächen ermittelten Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten.
- + Berechnet aus den von A. Cissarz an polierten Anschliffen photometrisch gemessenen uniradialen Reflexionsvermögen.

Es ergibt sich entsprechend der Theorie der Winkel  $\tau$  bei Rotnickelkies für Anschliffe verschiedener kristallographischer Orientierung (also mit verschieden starkem Anisotropieeffekt) praktisch konstant. Die kleinen Variationen in  $\tau$  haben ihre Ursache in Meßfehlern und besonders in den Abrundungen der letzten Ziffer von  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  bzw.  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$ . Bei Antimonglanz dagegen streut  $\tau$  stark mit der Anschliffrichtung und wechselt auch das Vorzeichen.

In der letzten Spalte der Tabelle steht der Ausdruck  $(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)^2 + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)^2$ , der bei demselben Mineral proportional zur Stärke des Anisotropieeffekts ist. Man sieht, daß die nach Schätzung aufgestellte Reihenfolge der Durchschnitte dem gut entspricht.

In den Fig. 4—6 ist ferner die Dispersion der optischen Anisotropieparameter  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$ ,  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$ ,  $\tau$  und  $\mathfrak{N}_2 : \mathfrak{N}_1$  dargestellt für je einen Anschliff von Eisenglanz (Elba)  $\parallel c$ , Rotnickelkies (Sangerhausen) annähernd  $\parallel c$  und Antimonglanz (Shikoku)  $\perp b$ . Durch besondere Marken gekennzeichnet sind in diesen Diagrammen außerdem diejenigen Werte der Parameter, die ich aus vorliegenden Daten anderer Beobachter errechnen konnte.



Auffallend ist die sehr gute Übereinstimmung der von mir gemessenen und der aus den Daten anderer Beobachter berechneten Parameter bei der reduzierten Doppelbrechung  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und bei dem Verhältnis der uniradialen Reflexionsvermögen  $\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$ . Aber ebenso bemerkenswert sind die zum größten Teil starken Diskrepanzen in den Parametern  $\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1$  und dementsprechend auch in  $\tau$ . Ob es sich hierbei um einen starken Einfluß des Schleif- und Polierprozesses auf die reduzierte Doppelabsorption handelt, oder ob hier mit der Leitfähigkeit zusammenhängende Erscheinungen, wie sie kürzlich Joh. Königsberger<sup>1)</sup> diskutiert hat, eine Rolle spielen, habe ich nicht zu entscheiden versucht. Eine Klärung dieser bemerkenswerten Angelegenheit wäre wünschenswert.

---

1) Joh. Königsberger, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beilage-Band 64, Abt. A (1931) 120.

Eingegangen den 7. November 1935.

---

(Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.  
No. 501.)

## The Crystal Structure of Cupric Chloride Dihydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Square Quadricovalent Cupric Copper.

By David Harker.

**Introduction:** The known structure of potassium cupric chloride dihydrate,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> is usually considered to contain octahedrally coordinated copper atoms. Each copper atom is surrounded by four chlorine atoms and two oxygen atoms at the corners of an orthorhombic octahedron. Two of the chlorines are 2.95 Å from copper in opposed directions, the other two chlorines are 2.32 Å from copper, also in opposed directions, and the oxygens are 1.97 Å from copper on opposite sides of the copper-chlorine plane. The fact that the shorter of the two copper-chlorine distances and the copper-oxygen distance correspond closely with those to be calculated from the covalent tetrahedral radii for copper (1.35 Å), chlorine (0.99 Å) and oxygen (0.66 Å) as given by Pauling and Huggins<sup>3)</sup>, while the longer copper-chlorine distance is much greater, leads to the suspicion that the copper atom in  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is really square coordinated. Square coordinated copper has been found to exist in tenorite ( $\text{CuO}$ )<sup>4)</sup> with a  $\text{Cu-O}$  distance of 1.95 Å. In copper disalicylaldoxime, copper acetylacetonate, copper benzoylacetonate, the copper salt of dipropionylmethane<sup>5)</sup> and the copper derivative of phthalocyanine<sup>6)</sup> the copper atom has been found to be attached to four other atoms by covalent bonds lying in a plane and presumably directed toward the corners of a square. This result is obtained merely by proving that the copper atoms lie at centers of symmetry in crystals of the above substances and that they are nearest to four other atoms. No distances from copper to other atoms were determined in these cases. To investigate this point further, the structure of cupric chloride dihydrate was determined and found to contain square coordinated copper of the same type

- 1) Hendricks, S. B. and Dickinson, R. G., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2449.
- 2) Chrobak, L., Z. Kristallogr. **88** (1934) 35.
- 3) Pauling, L. and Huggins, M. L., Z. Kristallogr. **87** (1934) 205.
- 4) Tunell, G., Posnjak, E. and Ksanda, C. J., Z. Kristallogr. **90** (1935) 420.
- 5) Cox, E. G. and Webster, K. C., J. chem. Soc. London **1935**, 713.
- 6) Robertson, J. M., J. chem. Soc. London **1935**, 645.

as that in  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Moreover, the chlorine atoms belonging to one copper atom are 2.99 Å from another copper atom, which is nearly the same as the longer copper-chlorine distance in  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The details of this investigation form the subject of this paper.

**Data from the Literature on  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :** Groth<sup>1)</sup> assigned  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to the bipyramidal class of the orthorhombic system with the axial ratios  $a : b : c = 0.9179 : 1 : 0.4627$ . The density is variously given from 2.4 to 2.5. The crystals form long, slim, greenish-blue needles with the needle axis parallel to the  $c$ -axis. They show good cleavage on planes of the forms  $\{001\}$  and  $\{110\}$ .

**Determination of the True Unit Cell:** Layer line measurements on oscillation photographs taken with the axis of rotation parallel to each of the principal axes give the following identity distances in these directions:  $a_0 = 7.38$  Å,  $b_0 = 8.04$  Å,  $c_0 = 3.72$  Å. These lead to the ratios  $a : b : c = 0.918 : 1 : 0.462$ , in good agreement with the crystallographic data. Two Laue photographs were indexed (with the aid of gnomonic projections) and the wave length producing each of the reflections calculated on the basis of these cell dimensions. In no case did this calculated wave length fall below 0.24 Å, which was the lower wave-length limit of the radiation used. Many reflections were produced by wave lengths lying between 0.24 Å and 0.48 Å. The cell with the above dimensions can therefore be accepted as the true unit cell, there being no data requiring a larger one.

The upper and lower limits for the density given above lead to the figures 1.96 and 1.88, respectively, for the number of formulas of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in this unit cell. Assuming the true number to be 2.00 the density is calculated to be 2.55. (Since this substance is extremely hygroscopic, errors in the measurement of density would be difficult to eliminate and would lead to low values.) We may therefore accept 2 as the number of formulas of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the unit cell.

**Determination of the Space Group:** Many reflections on both the Laue and oscillation photographs eliminate the possibilities of the lattice being end-centered, body-centered or face-centered. The lattice is therefore primitive. However, careful search of ten oscillation and two Laue photographs failed to reveal the presence of any reflections of the following forms:  $\{hk0\}$ ,  $h + k$  odd;  $\{0kl\}$ ,  $k$  odd;  $\{hkl\}$ ,  $k$  even,  $h$  odd. If Groth's assignment to the bipyramidal class is accepted, the space

<sup>1)</sup> Groth, P., *Chemische Kristallographie*, vol. I, p. 238.

group must be  $D_{2h}^7 - Pbm\bar{n}$ , since this is the only holohedral space group requiring the absences  $(hk0)$ ,  $h + k$  odd and  $(0kl)$ ,  $k$  odd. If, on the other hand, the crystal is not holohedral, the space group  $C_{2v}^6$  is also possible as it requires the same absences. However, the preliminary assumption that the space group is  $D_{2h}^7$  will be made and will be considered correct if no data are found requiring its abandonment. The absence:  $\{hkl\}$ ,  $h$  even,  $k$  odd; is not required by any space group and is therefore a peculiarity of the structure.

**Determination of the Arrangement of the Atoms:** The space group  $D_{2h}^7$  furnishes the following special positions:

2a) $000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ :	4e) $0u0; 0\bar{u}0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, 0$ :
2b) $0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}00$ :	4f) $\frac{1}{2}u\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\bar{u}\frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}$ :
2c) $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ :	4g) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}u; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\bar{u}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\bar{u}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}u$ :
2d) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 00\frac{1}{2}$ :	4h) $u0v; \bar{u}0\bar{v}; \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, v; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \bar{v}$ .

Atoms occupying these special positions contribute the following amounts to the amplitude of the reflection  $(hkl)$ :

- 2a)  $2f$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 2b)  $2(-1)^h f$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 2c)  $2(-1)^{h+k} f$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 2d)  $2(-1)^k f$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 4e)  $4f \cos(ku)$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 4f)  $4(-1)^{h+k} f \cos(ku)$  if  $h + k$  even, 0 otherwise;
- 4g)  $4(-1)^{(h+k)/2} f \cos(lu)$  if  $h$  and  $k$  are both even,  
 $4(-1)^{(h+k+1)/2} f \sin(lu)$  if  $h$  is odd and  $k$  is even,  
 0 otherwise;
- 4h)  $4f \cos(hu) \cos(lv)$  if  $h + k$  is even,  
 $-4f \sin(hu) \sin(lv)$  if  $h + k$  is odd.

We have  $2Cu$ ,  $4Cl$  and  $4O$  to distribute among these special positions.

1. The copper atoms must be placed in 2a, 2b, 2c or 2d. Since it is arbitrary which of these is chosen, we place  $2Cu$  in 2a for simplicity. The positions of the copper atoms are now fixed.

2. If  $h + k$  is odd, the only atoms contributing to the intensity of reflection are those in 4g and 4h. Since many such reflections are observed, one or both of positions 4g and 4h must be occupied. If  $h$  is even and  $k$  is odd only 4h contributes to the amplitude. No such reflections are observed. This means that if 4h is occupied either  $u \cong 0, \frac{1}{4}$  or  $\frac{1}{2}$ , or  $v \cong 0$  or  $\frac{1}{2}$ . The fact that the intensities of reflection of the type  $(0k0)$  show an almost uniform falling off with increasing (even)  $k$  requires



that most of the scattering matter be in the planes  $y = 0$  and  $y = \frac{1}{2}$ . Since this falling off in intensity is not quite regular, a small amount of the scattering matter is not in these planes. The observed intensities of  $(0k0)$  are satisfied by putting the copper and chlorine atoms in the planes  $y = 0$  and  $\frac{1}{2}$  and the oxygen atoms in the planes  $y \cong \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . Thus the four chlorine atoms must be in positions 4h or two of 2b, 2c or 2d, and the four oxygen atoms must be in one of 4e, 4f, or 4g with  $u \cong \frac{1}{4}$  if in 4e or 4f.

3. The observed intensities of  $(h00)$  are: (200) weak, (400) very strong, (600) absent, (800) medium, (10.0.0) absent. This suggests that most of the scattering matter is in planes  $x = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  and  $\frac{3}{4}$ , with that at  $x = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$  almost equal to that at  $x = 0$  and  $\frac{1}{2}$ . The copper atoms are already fixed at  $x = 0$  and  $\frac{1}{2}$ , and the scattering of one copper plus two oxygens is about equal to that of two chlorines. Hence there are one copper and two oxygen atoms at  $x = 0$  and  $\frac{1}{2}$  and two chlorine atoms at  $x \cong \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . Intensities of reflections of the type  $(h00)$  calculated on this basis agree well with those observed experimentally. The chlorine atoms are therefore in positions 4h with  $u_{\text{Cl}} \cong 0.25$  and the oxygen atoms are in positions 4e or 4f with  $u_{\text{O}} \cong 0.25$ . The projection of the structure on the plane  $(001)$  is now determined to be as follows:

2 Cu at  $0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ :

4 O at  $0, u_{\text{O}}; 0, \bar{u}_{\text{O}}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_{\text{O}}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u_{\text{O}}$ ; with  $u_{\text{O}} \cong 0.25$ :

4 Cl at  $u_{\text{Cl}}, 0; \bar{u}_{\text{Cl}}, 0; \frac{1}{2} - u_{\text{Cl}}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + u_{\text{Cl}}, \frac{1}{2}$ ; with  $u_{\text{Cl}} \cong 0.25$ .

An accurate calculation of the intensities of reflections of the type  $(hk0)$  was made for values of  $u_{\text{Cl}}$  from 0.22 to 0.28 with the aid of Pauling and Sherman<sup>1)</sup>  $f$ -values and the formula:

$$I_{(hk0)} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \left| \sum_j f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \right|^2. \quad (1)$$

The oxygen parameter was assumed to be 0.25 in this calculation since small variations in  $u_{\text{O}}$  can have only negligible effects on the intensities of reflection. The results of some of these calculations are shown as curves in figure 1. It is seen that the comparisons  $(820) > (710)$  and  $(730) > (600)$  limit the values of  $u_{\text{Cl}}$  rigorously to the range 0.242 to 0.258. However, the quantitative data indicate a value near the center of this range and therefore  $u_{\text{Cl}} = 0.250 \pm .005$  will be written. A Fourier projection on the  $(001)$  plane was evaluated along the  $b$ -axis in order to locate the oxygen atoms more closely, if possible. Unfortuna-

1) Pauling, L. and Sherman, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

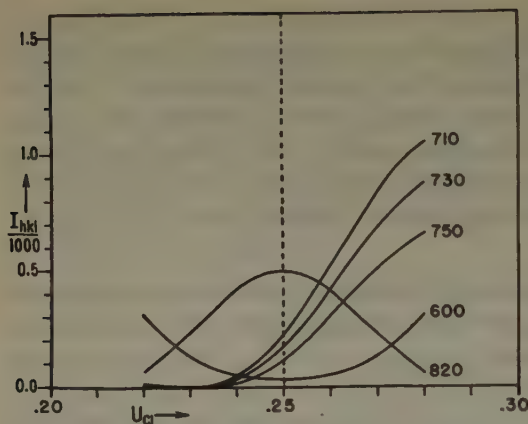


Fig. 1. Intensities of reflections ( $h h 0$ ) as functions of  $u_{Cl}$ . The clatted line shows the value of  $U_{Cl}$  chosen.

distances reported in  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  (1.97 Å) and tenorite (1.95 Å) would correspond to values for  $u_O$  of 0.245 and 0.242, respectively. Therefore,  $u_O = 0.25 \pm .02$  may safely be written. Numerical values of  $I_{(h k 0)}$  are compared with the observed intensities of reflection of all observed planes of the type ( $h k 0$ ) in table 1. The excellent agreement proves the projection of the structure on the (001) plane to be correct.

4. Reflections of the type ( $h 0 4$ ),  $h$  odd, are extremely weak. Only the chlorine atoms, which are in positions 4h, can contribute to the intensities of these reflections since the contributions of 2a, 4e and 4f vanish if  $h + k$  is odd. Therefore the parameter  $v_{Cl}$  in 4h must be near  $\frac{1}{8}$  or  $\frac{3}{8}$ . There are now four possible structures:

A: O in 4e,  $u_{Cl} = 0.25$ ,  $v_{Cl} \cong \frac{1}{8}$ ,  $u_O \cong \frac{1}{4}$ ;

B: O in 4e,  $u_{Cl} = 0.25$ ,  $v_{Cl} \cong \frac{3}{8}$ ,  $u_O \cong \frac{1}{4}$ ;

C: O in 4f,  $u_{Cl} = 0.25$ ,  $v_{Cl} \cong \frac{1}{8}$ ,  $u_O \cong \frac{1}{4}$ ;

D: O in 4f,  $u_{Cl} = 0.25$ ,  $v_{Cl} \cong \frac{3}{8}$ ,  $u_O \cong \frac{1}{4}$ .

Rough values for the intensities of the planes (201) were calculated on the basis of each of these using atomic numbers instead of  $f$ -values and neglecting the Lorentz and polarization factors. The results of this calculation are as follows:

Reflection	(201)	(202)	(203)	(204)
Obs. Intensity	5.0	1.0	0.1	0.25
1/100 $\times$ Calc. Int. for A	19	81	191	81
"    "    B	191	81	19	81
"    "    C	5	81	55	81
"    "    D	55	81	5	81

tely, the peak corresponding to the oxygen atom was rather broad and irregular, making it impossible to fix  $u_O$  within reasonable limits by this method. However, the peak is in the neighborhood of  $u_O = 0.25$  and since this value leads to no disagreement between calculated and observed intensities it must be nearly correct. Moreover, the copper-oxygen

Table I. Intensities of reflection of (*hk*0) compared with calculated values.

The upper row in each square gives the indices, the middle row gives the observed intensity on an arbitrary scale, and the lowest row gives the value of  $I_{(h k 0)}/1000$  from equation 4.

(0.10.0)									
0.3									
0.34									
	(190)		(390)						
	0.1		0.0						
	0.11		0.10						
(080)		(280)		(480)					
1.0		0.0		0.3					
1.21		0.00		0.85					
	(170)		(370)						
	0.3		0.1						
	0.32		0.21						
(060)		(260)		(460)					
2.0		0.0		0.8					
1.34		0.07		0.88					
	(150)		(350)		(550)				
	1.0		0.7		0.2				
	0.72		0.51		0.27				
(040)		(240)		(440)		(640)			
7.0		0.3		3.0		0.0			
7.60		0.17		2.76		0.00			
	(130)		(330)		(530)		(730)		
	2.0		1.5		1.0		0.1		
	1.94		1.07		0.48		0.18		
(020) <sup>1)</sup>		(220)		(420)		(620)		(820)	
5.0		1.3		2.0		0.0		0.2	
10.20		0.62		2.13		0.05		0.50	
	(110)		(310)		(510)		(710)		(910)
	5.0		1.5		1.0		0.2		0.0
	5.27		1.78		0.62		0.23		0.08
		(200) <sup>1)</sup>		(400)		(600)		(800)	(10.0.0)
		0.4		5.0		0.0		0.4	0.0
		0.79		5.71		0.04		0.95	0.00

4) Absorption probably high for these reflections.

Only one of these structures, namely B, leads to the inequalities (201)  $\gg$  (202)  $\gg$  (203). B is therefore the structure of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . This is:

*Cu* at 000;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ :

*O* at  $0u_00$ ;  $0\bar{u}_00$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u_0, 0$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_0, 0$ ; with  $u_0 = 0.25 \pm .02$

*Cl* at  $u_{Cl}0v_{Cl}$ ;  $\bar{u}_{Cl}0v_{Cl}$ ;  $\frac{1}{2} - u_{Cl}, \frac{1}{2}, v_{Cl}$ ;  $\frac{1}{2} + u_{Cl}, \frac{1}{2}, v_{Cl}$ ;

with  $u_{Cl} = 0.250 \pm .005$  and  $v_{Cl} \cong \frac{3}{8}$ .

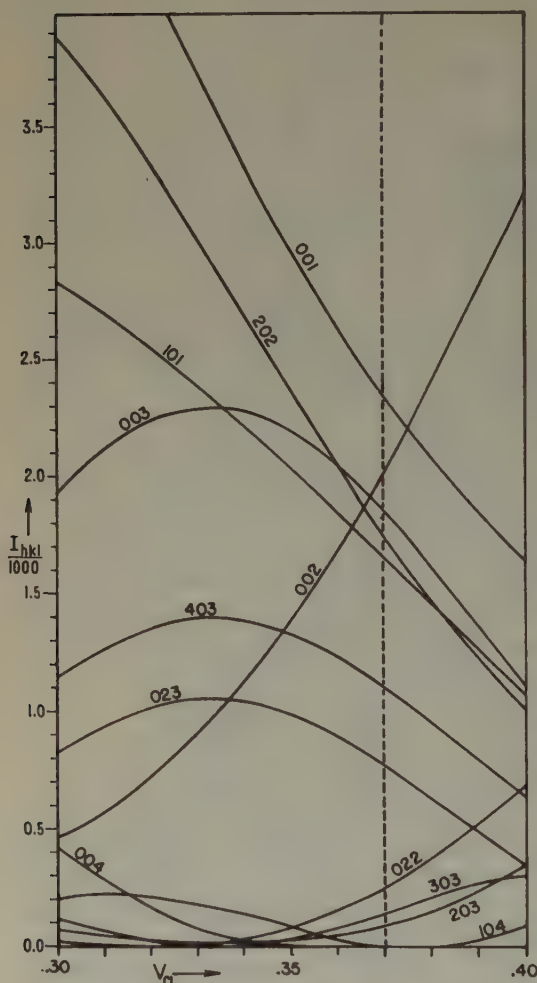


Fig. 2. Intensities of reflections ( $h0l$ ) and ( $0kl$ ) as functions of  $V_{Cl}$ . The dotted line shows the value of  $V_{Cl}$  chosen.

In order to determine the parameter  $v_{Cl}$  more accurately, the intensities of all reflections appearing on the equators of ten oscillation photographs were calculated accurately for values of  $v_{Cl}$  ranging from 0.30 to 0.40. Curves showing the results of some of these calculations appear in figure 2. The best agreement with the observed intensities was obtained for  $v_{Cl} = 0.370 \pm 0.010$ . In tables 2 and 3 the intensities of reflections of the types ( $h0l$ ) and ( $0kl$ ) calculated for  $v_{Cl} = 0.370$  are compared with these observed experimentally. The agreement is good. The lack of observable reflections with  $l$  greater than 4 and the difficulty of estimating the effect of absorption on the intensities of the various reflections make it difficult to fix the parameter within limits smaller than those given above.



Table II. Intensities of reflection of (*hkl*).

(004)	(104)	(204)	(304)	(404)	(504)	(604)		
0.0	0.0	0.25	0.0	0.0	0.0	0.1		
0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	0.46		
(003)	(103)	(203)	(303)	(403)	(503)	(603)	(703)	(803)
0.8	0.15	0.05	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.05
1.86	0.17	0.09	0.15	1.11	0.10	0.01	0.07	0.37
(002)	(102)	(202)	(302)	(402)	(502)	(602)	(702)	(802)
1.5	0.7	1.0	0.4	0.45	0.2	0.2	0.0	0.0
2.02	0.90	1.76	0.59	0.80	0.40	0.43	0.23	0.15
(001)	(101)	(201)	(301)	(401)	(501)	(601)	(701)	(801)
2.5	1.3	5.0	0.4	0.25	0.1	0.5	0.05	0.0
2.36	1.66	9.95	0.68	0.46	0.28	1.46	0.16	0.02
		(200)		(400)		(600)		(800)
		0.4		5.0		0.0		0.4
		0.79		5.71		0.04		0.95

Table III. Intensities of reflection of (0*kl*).

(004)	(024)	(044)	(064)	
0.0	0.0	0.0	0.0	
0.00	0.06	0.00	0.04	
(003)	(023)	(043)	(063)	(083)
0.8	0.4	0.5	0.1	0.1
1.86	0.78	1.22	0.36	0.44
(002)	(022)	(042)	(062)	(082)
1.5	0.3	0.5	0.05	0.1
2.02	0.25	0.92	0.09	0.20
(001)	(021)	(041)	(061)	(081)
2.5	0.2	0.5	0.0	0.0
2.36	0.06	0.56	0.00	0.04
	(020)	(040)	(060)	(080)
	5.0	7.0	2.0	1.0
	10.20	7.60	1.34	1.21

**Discussion of the Structure:** The projections of the structure of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on the planes (001) and (010) are shown in figures 3a and 3b and the projection of a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molecule on the copper-chlorine-oxygen plane in figure 4. The interatomic distances (in Ångström units) compared with corresponding distances in  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and in tenorite ( $\text{CuO}$ ) are as follows.

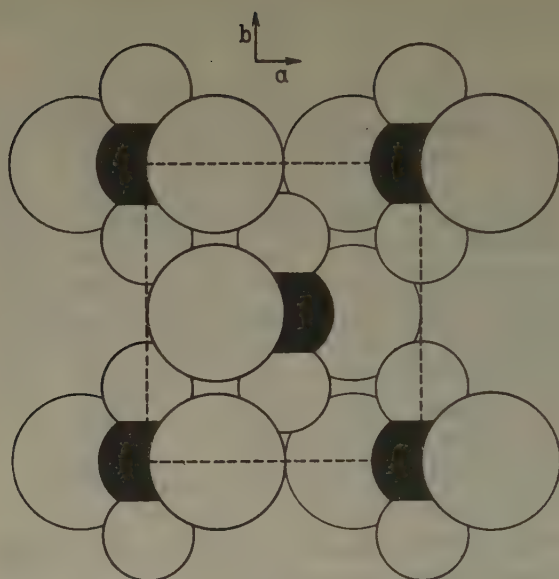


Fig. 3a.

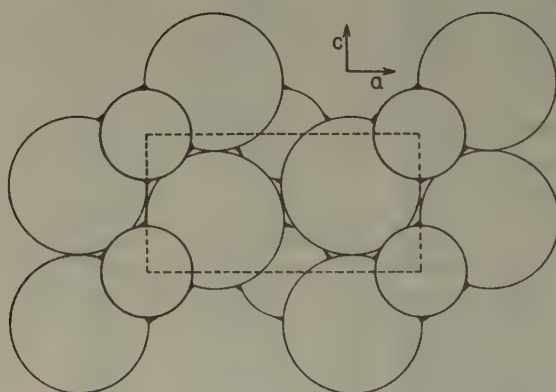


Fig. 3b.

The Crystal Structure of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 3a. Projection on (001).

Fig. 3b. Projection on (010).

Large open circles represent chlorine atoms; small open circles represent oxygen atoms and black regions represent copper atoms.

Distance	Substance		
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tenorite ( $\text{CuO}$ )
$\text{Cu-Cl}$	$2.30 \pm .02$	2.32	—
$\text{Cu-Cl}$ (different groups)	$2.99 \pm .02$	2.95	—
$\text{Cu-O}$	$2.04 \pm .15$	1.97	1.95
$\text{Cl-Cl}$ (shortest)	$3.72 \pm .04$	3.73	—
$\text{Cl-O}$	$3.05 \pm .10$	3.05	—

The correspondence between the distances in the different compounds is striking. If we accept the normal valence covalent radii for chlorine (0.99 Å) and oxygen (0.66 Å) given by Pauling and Huggins<sup>1</sup>), the covalent radius of square divalent copper is found to be  $1.32 \pm .03$  Å. The radius assigned to square trivalent copper by Pauling and Huggins is 1.21 Å. That this radius is much smaller than the one found in this paper is not surprising, for trivalent copper furnishes one  $d$ , one  $s$

and three  $p$  orbitals all empty of electrons and ready for formation of  $dsp^2$  bonds, while cupric (divalent) copper needs to have one of its electrons excited before such bonds can be formed. This effect results in an increase of the radius of about 0.10 Å for octahedral  $d^2sp^3$  bonds in the cases of  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ , etc., the octahedral radii for quadrivalent octahedral nickel, for example, being 1.21 Å while that for trivalent octahedral nickel is 1.31 Å. The value 1.32 Å may therefore be accepted as the radius of square cupric copper.

**Summary:** The crystal structure of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been determined and found to contain copper atoms attached by covalent bonds to two chlorine and two oxygen atoms with the bonds directed toward the corners of a square. The bonding  $\text{Cu-Cl}$  distance, the non-bonding  $\text{Cu-Cl}$  distance and the  $\text{Cu-O}$  distance are found to correspond to the short  $\text{Cu-Cl}$ , the long  $\text{Cu-Cl}$  and the  $\text{Cu-O}$  distances in  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectively.  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  consequently also contains copper forming four covalent bonds directed toward the corners of a square. The square covalent radius of copper is set at 1.32 Å.

Professor Linus Pauling has given much encouragement and criticism during the course of this research for both of which the author wishes to express his gratitude.

1) Pauling, L., and Huggins, M. L., Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.

Received 27 September 1935.

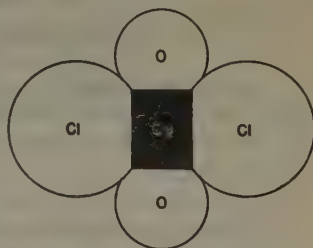


Fig. 4. Structure of a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molecule projected on the  $\text{Cu-Cl-O}$  plane.

## Datolith und Herderit.

### Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten.

Von Hugo Strunz in München, z. Zt. in Zürich.

**Inhalt:** Für Herderit wurden die Ausmaße des Elementarkörpers, die Raumgruppe und die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper bestimmt. Es ergab sich, daß das Phosphat Herderit und das Silikat Datolith als isomorph zu betrachten sind<sup>1)</sup>.

#### Formel und Achsenverhältnis für Datolith und Herderit.

Die chemische Formel für Datolith ist  $\text{Ca}(\text{OH})\text{BSiO}_4$ , diejenige für Herderit  $\text{Ca}(\text{F}, \text{OH})\text{BePO}_4$ . Die im Datolith enthaltenen Ionen besitzen praktisch die gleichen absoluten Radien wie die im Herderit vorhandenen. Beide Formeln deuten also auf ein gleiches Mengen- und Größenverhältnis im Ionenbestand dieser zwei Mineralien hin. Die kristallographischen Achsenverhältnisse sind nach den Angaben in Hintzes Handbuch der Mineralogie folgende:

$$\text{Datolith } a : b : c = 0,633 : 1 : 0,634 \quad \beta = 90^\circ 9'$$

$$\text{Herderit } a : b : c = 0,631 : 1 : 0,427 \quad \beta = 90^\circ 6'.$$

Dana bestimmte für Datolith das Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,634 : 1 : 1,266$ ; mit diesen Werten stimmt das Ergebnis einer röntgenographischen Untersuchung überein, die durch B. Gossner und F. Mußgnug<sup>2)</sup> am Datolith ausgeführt wurde. Verdreifacht man für Herderit den Wert  $c$ , so erhält man sehr angenähert das Verhältnis, wie es für Datolith feststeht.

#### Elementarkörper und Raumgruppe von Herderit.

Zur röntgenographischen Untersuchung am Herderit stand ein blaßgrüner, flächenreicher Kristall von Obernham, Maine, U.S.A., zur Verfügung.

1) Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Mineralog. Gesellschaft, Referat Fortschr. d. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **19** (1935) 72.

2) Goßner, B., und Mußgnug, F., Z. Kristallogr. **70** (1929) 171. In dieser Arbeit sind jedoch  $a$  und  $c$  gegenüber der von Dana angenommenen Aufstellung vertauscht. Die Danasche Aufstellung wurde von H. Ungemach bereits auf Grund einer morphologischen Untersuchung als die bessere bezeichnet. Ungemach, H., »Über den Datolith«, Z. Kristallogr. **49** (1911) 459.



Auf Schwenkspektrogrammen<sup>1)</sup> wurden aus Abständen zwischen den Reflexen 100, 200, 300, 400 bzw. 020, 040, 060 bzw. 004, 006 und 008 die Ausmaße des Elementarkörpers berechnet:

$$a = 4,80 \text{ \AA}, b = 7,68 \text{ \AA}, c = 9,80 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 6' \text{ (goniometr.)}.$$

Das daraus abgeleitete Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,625:1:1,276$  stimmt, wie oben vorausgesagt, mit dem von Datolith überein.

Für die Bestimmung der Raumgruppe konnten auf den Schwenkspektrogrammen folgende Reflexe indiziert werden:

100, 200, 300, 400, 020, 040, 060, 004, 006, 008,

210, 330, 440, 520, 530, 710,

102, 104, 106, 1. 0. 10, 202, 302,

011, 012, 014, 015, 018, 022, 023, 025, 026, 031, 032, 033, 041, 042, 043,

113, 114, 115, 125, 211, 213, 223, 311, 312, 321, 313, 323, 411, 421<sup>2)</sup>.

Es fehlen

Reflexe  $h0l$ , wenn  $l$  ungerade,

Reflexe  $0k0$ , wenn  $k$  ungerade.

Auf Grund der Zugehörigkeit zur monoklin-prismatischen Klasse und auf Grund obiger Auslöschungskriterien können dem Herderitgitter die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  zukommen; Gleitkomponente ist  $c/2$ . Die Zugehörigkeit zur prismatischen Klasse wurde bestätigt durch das Ergebnis einer Prüfung auf Piezoelektrizität mittels eines nach A. Hettich verbesserten Giebe-Scheibe-Apparates.

Die Zahl der Moleküle im Elementarbereich berechnet sich nach der Formel

$$z = \frac{V \times s \times N}{M} = \frac{361 \times 10^{-24} \times 3,00 \times 0,606 \times 10^{24}}{162,5} = 4,04$$

$V$  = Volumen des Elementarkörpers

$s$  = spezifisches Gewicht (nach Hintze)

$N$  = Avogadrosche Zahl

$M$  = Molekulargewicht (unter der Annahme, daß  $F$  und  $OH$  im Verhältnis 2:1 vorhanden seien).

Es sind also vier Moleküle von der Zusammensetzung  $Ca(F, OH)BePO_4$  im Elementarkörper des Herderit enthalten.

1) Als Strahlungsquelle wurde eine Kreuzfokusröhre mit Kupferantikathode verwendet; Spannung 25000 Volt, Stromstärke 15—20 Milliampère. Durch eine Nickelfolie erfolgte die Absorption der  $CuK\beta$ -Strahlung. Radius der Kamera = 57,3 mm. Herrn Dr. O. Kraus in München danke ich für seine Hilfe bei der Herstellung der zu den Berechnungen verwendeten Röntgenaufnahmen.

2) Reflexe  $hkl$  und  $\bar{h}kl$  wurden nicht unterschieden.

### Vergleich zwischen Datolith und Herderit.

Die röntgenographische Untersuchung von Datolith wurde durch B. Gossner und F. Mussnug<sup>1)</sup> ausgeführt. Die Raumgruppe ist für Datolith<sup>1)</sup> wie für Herderit  $C_{2h}^5$ . Folgender Vergleich der Gitterkonstanten beider Mineralien läßt eine derart große Ähnlichkeit zwischen den Dimensionen des Silikates und Phosphates erkennen, daß man beide aus Grund der erkannten Beziehungen als einander isomorph bezeichnen darf.

Datolith <sup>2)</sup>	Herderit
$a = 4,82$	$a = 4,80$
$b = 7,62$	$b = 7,68$
$c = 9,64 \text{ \AA}$	$c = 9,80 \text{ \AA}$
$\beta = 90^\circ 9'$	$\beta = 90^\circ 6'$

Bei Herderit vereinfachen sich nach dem neuen Achsenverhältnis für eine Reihe wichtiger Kristallflächen die Millerschen Indizes; man erhält nach den Gleichungen  $h = h_1$ ,  $k = k_1$ ,  $l = 3 l_1$  für die in Hintzes Handbuch angegebenen Flächensymbole folgende neue Werte<sup>3)</sup>:

Penfield (1894)	neu	Penfield (1894)	neu
100	100	$\bar{1}21$	$\bar{1}23$
010	010	331	111
001	001	$\bar{3}31$	$\bar{1}11$
110	110	122	126
120	120	131	133
130	130	332	112
101	103	$\bar{3}32$	$\bar{1}12$
302	102	441	443
$\bar{3}02$	$\bar{1}02$	334	114
$\bar{3}01$	$\bar{1}01$	$\bar{3}34$	$\bar{1}14$
$\bar{2}03$	$\bar{2}09$	395	135
801	803	$\bar{2}41$	$\bar{2}43$
801	803	3. 12. 4	144
$\bar{1}01$	$\bar{1}03$	$\bar{3}64$	$\bar{1}24$
011	013	394	134
032	012	362	122
031	011	$\bar{3}91$	$\bar{1}31$
061	021	$\bar{6}34$	$\bar{2}44$
111	113	24. 24. 1	881
$\bar{1}11$	$\bar{1}13$		

1) Goßner, B., und Mußnug, F., loc. cit.

2) Aufstellung nach Lévy und Dana.

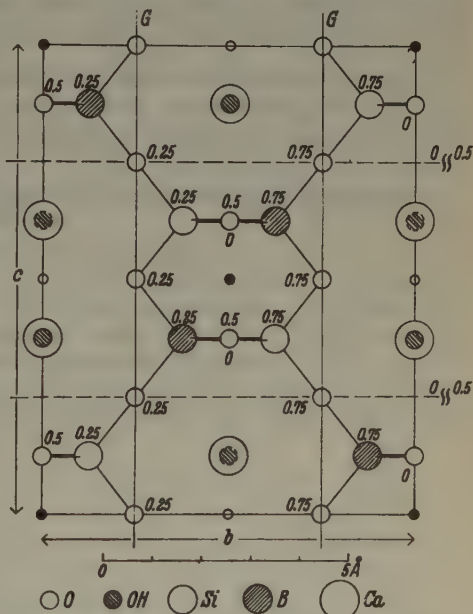
3) Das neue Achsenverhältnis wurde kürzlich auch von G. M. Yatsévitch auf Grund einer morphologischen Untersuchung gewählt. Amer. Mineral. 20 (1935) 426.

Demnach bekommen 20 der angegebenen Formen vereinfachte Indizes; für 6 Formen bleiben die alten Symbole erhalten und für 13 werden die Werte höher. Von diesen 13 Formen zählt nach den Angaben in Hintzes Handbuch keine einzige zu den wichtigen.

# Über die Kristallstruktur von Datolith und Herderit.

Nach C. Dunbar und F. Machatschki<sup>1)</sup> besitzt Bor im Danburit die Koordinationszahl 4; im Hambergit fand W. H. Zachariasen<sup>2)</sup> für Bor die Koordinationszahl 3. Die oben gefundenen Übereinstimmungen zwischen Datolith und Herderit machen es wahrscheinlich, daß im Herderit das Beryllium sich an analoger Stelle befinden wird wie im Datolith das Bor. Für Beryllium ist als Koordinationszahl 4 bekannt, so daß voraussichtlich auch das Bor im Datolith von 4 Sauerstoffionen tetraedrisch umgeben sein wird.

Der Ionenbestand in der Elementarzelle des Datolith umfaßt  $16O + 4OH + 4Si + 4B + 4Ca$ . Die  $4(OH)$ -Ionen können nicht an  $Si$  gebunden sein, so daß die Zahl der übrigen Sauerstoffionen sich zur Zahl der  $(Si + B)$ -Ionen wie  $16 : 8$  oder  $2 : 1$  verhält. Dieses Verhältnis läßt auf das Vorhandensein eines dreidimensionalen Fachwerkes zusammenhängender  $(BO_4)^{5-}$ - und  $(SiO_4)^{4-}$ -Tetraeder schließen. Die  $Si$ - und  $B$ -Atome müssen sich in allgemeiner Lage befinden, denn die Raumgruppe  $C_{2h}^{58}$  besitzt als spezielle Lagen nur Symmetriezentren, und um diese ist eine tetraedrische Anordnung nicht möglich.



**Fig. 1: Wahrscheinliche Struktur von Datolith (bzw. Herderit).**

$G$  = Gleitspiegelebenen;

— 2 = zweizählige Schraubenachsen;

● ○ = Symmetriezentren

Die beigefügten Zahlen geben die Höhenlage in Bruchteilen von  $a = 4,80 \text{ \AA}$  an.

4) Dunbar, C., und Machatschki, F., Z. Kristallogr. **76** (1931) 133.

2) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. **76** (1934) 289.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde versuchsweise die in Fig. 1 idealisiert gezeichnete Atomanordnung konstruiert. Das Tetraederfachwerk besteht aus zwei zusammenhängenden Viererringen, deren Mittelpunkte mit den Symmetriezentren  $\frac{1}{2}00$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  zusammenfallen. Die Sauerstofftetraeder um jedes einzelne Bor-Ion kommen durch die zusammenstoßenden Spitzen von  $4\text{SiO}_4$ -Tetraedern zustande. Weitere Einzelheiten sind aus der Zeichnung zu ersehen. Es soll in einer späteren Arbeit versucht werden, festzustellen, ob die beobachteten Röntgenintensitäten mit denjenigen übereinstimmen, die sich aus der vorgeschlagenen Struktur errechnen lassen.

#### Zusammenfassung.

Für Herderit sind die Ausmaße des Elementarkörpers, die Raumgruppe und die Anzahl der Moleküle im Elementarbereich bestimmt worden. Diese Ergebnisse stimmen mit denen, die für Datolith bekannt sind, so gut überein, daß man das Phosphat Herderit und das Silikat Datolith als einander isomorph bezeichnen kann. Bei Herderit ist im bisherigen Achsenverhältnis der Wert für  $c$  zu verdreifachen. Für Datolith und Herderit wurde eine wahrscheinliche Struktur vorgeschlagen.

Eingegangen den 22. November 1935.

---



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### X-Ray Measurements on Diflavylene, Rubrene, and Related Compounds.

By W. H. Taylor,

Leverhulme Research Fellow, Crystallographic Laboratory, Cambridge.

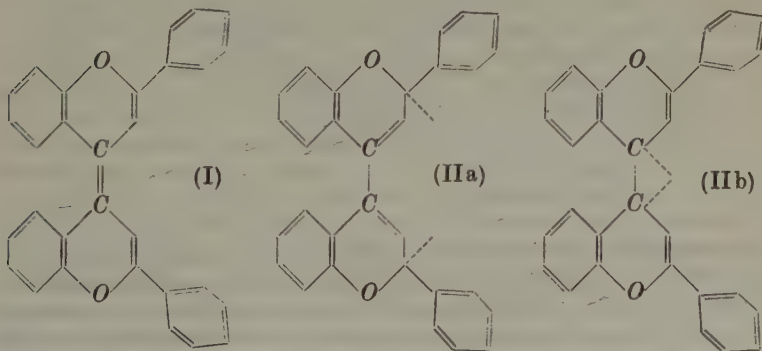
Measurements have been made on a number of highly-coloured organic compounds in the hope that it will be possible in some cases to analyse the structures in full detail and so determine the precise configuration of the molecule. Such complete analyses, if they can be carried out at all, are extremely lengthy, and the following experimental data are preliminary to the more detailed work.

In each case the symmetry, unit cell dimensions, and spacegroup have been determined from X-ray oscillation and Weissenberg photographs, the density has been measured by flotation in a suitable liquid, the crystal has been tested for pyro-electricity by cooling in liquid air, and the optical properties have been examined.

Further work is in progress and the author would be glad of an opportunity to examine any related crystalline compounds which may be available. I am indebted to Professor A. Schönberg (Edinburgh) for specimens of diflavylene, to Mr. E. J. Bowen, F. R. S., (Oxford) for the rubrene, and to Professor E. Bergmann (Rehovoth, Palestine) for dibiphenylene ethylene and the related difluoro-compound.

#### I. Diflavylene. $C_{30}H_{20}O_2$ .

The crystals are small yellow plates which exhibit the remarkable property of turning a deep red colour under pressure and which also form deep red solutions in various organic liquids. According to Schönberg<sup>1)</sup> stable yellow diflavylene has the constitutional formula I or III, and the red variety is a biradical form containing two trivalent carbon atoms (IIa or IIb); the present work is concerned only with the stable yellow form.



1) Schönberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2324; **66** (1933) 247.

The yellow plates show straight extinction, are very slightly pleochroic, show no pyro-electric effect, and have a density 1.32. The monoclinic unit cell with axes

$$a_1 = 16.7 \text{ \AA}, b_1 = 7.3 \text{ \AA}, c_1 = 16.7 \text{ \AA}, \text{ and angle } \beta_1 = 102^\circ$$

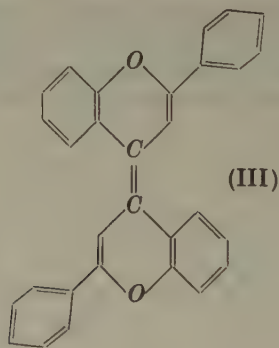
contains four molecules of composition  $C_{30}H_{20}O_2$ . Referred to these axes the plate face of the crystal is (001), and reflections  $\{hkl\}$  are absent if  $(h+l)$  is odd,  $\{h0l\}$  are absent if either  $h$  or  $l$  is odd,  $\{0k0\}$  are absent if  $k$  is odd; the unit cell ( $a_1 b_1 c_1 \beta_1$ ) is therefore centred on the  $b$ -face (010) and the space-group is  $C_{2h}^5 - B 2_1/d$ . An alternative unit cell with axes

$$a_2 = 13.0 \text{ \AA}, b_2 = 7.3 \text{ \AA}, c_2 = 10.5 \text{ \AA}, \text{ and angle } \beta_2 = 90^\circ$$

contains two molecules of composition  $C_{30}H_{20}O_2$ . The axes  $a_2$  and  $c_2$  are in the directions  $[10\bar{1}]$  and  $[101]$  of the cell ( $a_1 b_1 c_1 \beta_1$ ),  $b_2$  coincides with  $b_1$ , and the plate face of the crystal has indices  $(10\bar{1})$  referred to ( $a_2 b_2 c_2 \beta_2$ ). The absent reflections are now  $\{h0l\}$  when  $(h+l)$  is odd and  $\{0k0\}$  when  $k$  is odd, and the space-group is  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ .

It is always difficult to be sure that all the odd orders of  $\{0k0\}$  are really absent, but if this is accepted as a real halving, then the two sets of absent X-ray reflections are in themselves sufficient to determine the space group; the absence of pyro-electric effect is helpful additional evidence that the correct symmetry class has been chosen.

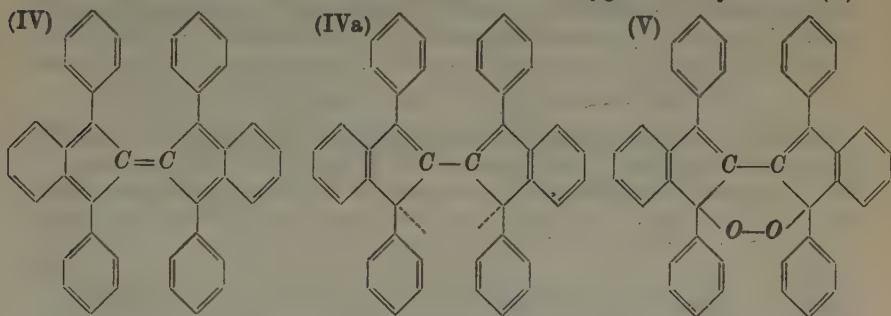
Since there are only two molecules in the unit cell ( $a_2 b_2 c_2 \beta_2$ ) each must possess a centre of symmetry, and therefore in the crystal the diflavylene molecule must have the trans-configuration (III) and cannot have the cis-configuration of I. This conclusion is a direct deduction from the space-group symmetry.



To proceed to a more detailed analysis of the structure the intensities of X-ray reflection must be considered, and great care is essential in attempting to account for the observed intensities when the molecule is so complex; there is one very simple arrangement of molecules which satisfies the usual spatial requirements and probably represents an approximation to the structure, but further work is required to determine the exact atomic positions. This work is now in progress.

II. Rubrene.  $C_{48}H_{32}$ .

Rubrenes are particularly interesting because of their ability to absorb oxygen on irradiation when in solution, with the formation of oxyrubrene. Schönberg<sup>1)</sup> has suggested that rubrene (IV) when in irradiated solutions is first converted into a biradical form (IVa). The latter containing as it does two trivalent carbon atoms can form with oxygen the oxyrubrene (V).



As a preliminary to a wider survey, crystals of ordinary rubrene (IV) have been examined by X-ray methods. The crystals are small, bright red in colour, and rather irregular in shape but with a definite tendency to a flat needle habit. The extinction is often incomplete (indicating that the fragments are not single crystals) but all the specimens examined show well-marked pleochroism, vibrations along the length of the needle being light yellowish-red, vibrations across the needle deep red. The density is 1.255. No pyro-electric effect is observed on cooling in liquid air, but the colour of the crystals changes from bright red to dull yellow-brown.

X-ray examination of a number of crystal fragments picked from the same sample shows that two different varieties are present, which we shall call rubrene *A* and rubrene *B*; they are apparently indistinguishable except by X-ray methods, though of course this would no longer be the case if well-developed crystals with many faces could be obtained.

Rubrene *A* has not been observed as a single crystal, but only in the form of interpenetration twins, triclinic but pseudo-monoclinic by twinning. Oscillation photographs show single sets of layer lines corresponding to an axial length  $c = 7.0$  Å when the axis of rotation is parallel to the needle axis, and single sets of layer lines corresponding to an axial length  $a = 14.3$  Å when the rotation axis is parallel to a line lying in the plate face of the crystal and making an angle  $\beta = 107^\circ$  with the needle axis. Oscillation photographs with rotation about the normal to the plate face (i. e. rotation about the  $b$ -axis [010] if the crystal were monoclinic) are symmetrical about the equator line but show no layer lines, indicating that the crystal is twinned. The true symmetry is triclinic. The twinning is confirmed by the appearance of a Weissenberg photograph with rotation about the  $c$ -axis. Since reflections from the plate face correspond to a spacing  $d_{010} = 7.3$  Å (which may be a submultiple of the true spacing) the volume of the unit

1) Schönberg, *ibid.* 67 (1935) 633; Liebigs Ann. Chem. 518 (1935) 299.

cell is  $V = ac \cdot \sin \beta \times d_{010} \times x$  where  $x = 1, 2$ , or some higher number, and the number of molecules of composition  $C_{42}H_{28}$  per unit cell is  $n = 0.99 \times x$ . On account of the experimental difficulties involved in the examination of interpenetration twins it is improbable that any further progress can be made with rubrene *A*.

Rubrene *B* has been observed only in the form of aggregates of two or more partially-orientated crystals. Unfortunately the crystals are too small to permit of mechanical separation of the individuals, but the X-ray reflections appear to correspond to a truly monoclinic unit cell with axes

$$a = 17.9 \text{ \AA}, b = 10.1 \text{ \AA}, c = 8.8 \text{ \AA}, \text{ and angle } \beta = 120^\circ,$$

containing two molecules of composition  $C_{42}H_{28}$ . The *b*-axis is the needle axis, and the plate face has indices (001). Reflections  $\{h0l\}$  are absent if  $(h + l)$  is odd, reflections  $\{0k0\}$  are absent if  $k$  is odd, so that the space-group is  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ . Accepting the halving of  $\{0k0\}$  as real, as in difluorylene the sets of absent X-ray reflections are in themselves sufficient to determine the space-group uniquely, and the absence of pyro-electric effect serves as corroborative evidence of the correct choice of symmetry class.

Since the unit cell of rubrene *B* contains only two molecules, each must possess a centre of symmetry; this deduction is in harmony with the constitutional formula (IV) but supplies no new information. The special interest of the rubrene structure lies in a comparison with that of oxyrubrene, and such a comparison will be undertaken; in the meantime we may observe that the molecule (IV) is probably not truly plane since two phenyl groups would then be much too close together. The crystal habit and pleochroism suggest that the mean plane of the molecule is nearly parallel to the plane (010), but this cannot yet be confirmed by direct calculation.

### III. Dibiphenylene Ethylene, $C_{26}H_{16}$ and 2,2'-Difluoro Dibiphenylene Ethylene. $C_{26}H_{14}F_2$ .

Dibiphenylene ethylene (VI) crystallises in the form of small bright red needles with four clearly-developed prism faces showing straight extinction. The crystals are strongly pleochroic and highly birefringent, vibrations along the needle axis being yellow and fast, vibrations at right-angles to the needle axis being deep red and slow. The density is 1.257. No pyro-electric effect is observed on cooling in liquid air.

The orthorhombic unit cell with axes

$$a = 36.7 \text{ \AA}, b = 34.3 \text{ \AA}, c = 8.15 \text{ \AA},$$

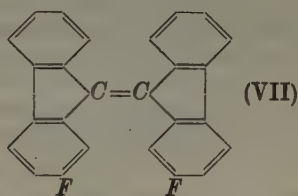
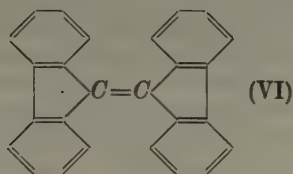
contains twenty-four molecules of composition  $C_{26}H_{16}$ ; the *c*-axis is the needle axis. Reflections of type  $\{h k 0\}$  are absent if  $k$  is odd, reflections  $\{h 0 l\}$  are absent if  $l$  is odd, and the space-group is  $D_{2h}^2 - Pmc2_1$  if the crystal symmetry is holohedral as suggested by the absence of pyro-electric effect, or  $C_{2v}^2 - Pcb$  if it is hemimorphic.

The unit cell is too large and the symmetry too low to permit of a direct attempt to determine the structure, but the birefringence and pleochroism suggest that plane or nearly plane molecules are arranged approximately parallel to (001). A truly plane molecule of configuration VI is spatially possible if the whole system of bonds is assumed to be of the



benzene ring type, with  $C - C$  distance  $1.4 \text{ \AA}$ , but there is no practicable way of deducing from the X-ray data any information regarding the molecular configuration.

The difluoro compound (VII) crystallises in the form of small flat needles, also bright red in colour and having straight extinction, high birefringence, and marked pleochroism similar to those of dibiphenylene ethylene. The density is 1.357. No pyro-electric effect is observed on cooling in liquid air.



The crystals are rather imperfect but oscillation photographs are very similar to corresponding photographs from dibiphenylene ethylene; the orthorhombic unit cell has axes  $a$  and  $c$  identical with the  $a$  and  $c$  axes of dibiphenylene ethylene and a  $b$  axis 3% or 4% longer than the  $b$  axis of that compound, and contains twenty-four molecules of composition  $C_{26}H_{14}F_2$ . The structure must be similar to that of dibiphenylene ethylene, but it is impracticable to carry out any detailed analysis, and unfortunately it is even impossible to say whether the molecule has the *cis* or *trans* configuration.

I am indebted to the Leverhulme Trustees for a Fellowship which has enabled me to undertake this work, and to Mr. J. D. Bernal for extending to me the hospitality of his Laboratory and for much help with the optical measurements.

Cambridge, 16<sup>th</sup> November 1935.

Received 19<sup>th</sup> November 1935.

## Struttura del carbonio ottenuto per disidratazione di idrati di carbonio (inosite, quebracite, glucosio).

Di G. R. Levi ed A. Baroni, Milano.

La determinazione della struttura del carbonio grafítico, di carboni industriali e di neri di carbonio è stata oggetto di numerose ricerche sia col metodo röntgenografico che col successivo metodo elettronico<sup>1</sup>). I risultati ottenuti con quest'ultimo metodo da F. Trendelenburg<sup>2</sup>) confermano quelli röntgenografici di Hassel e Mark<sup>3</sup>) attribuendo alla grafite una cella ortoesagonale ( $a = 2,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,79 \text{ \AA}$ ). Non ci risulta invece che nessuno abbia ancora esaminato röntgenograficamente od elettronicamente del carbonio ottenuto per decomposizione blanda di sostanze organiche, cioè a bassa temperatura, allo scopo di cercare una eventuale differenza di cristallinità funzione della sostanza organica da cui il carbone deriva.

Noi abbiamo studiato coi raggi X e con quelli elettronici del carbonio preparato per decomposizione di inosite, di quebracite e di glucosio in condizioni sperimentali identiche. La decomposizione di questi composti è stata realizzata scaldandoli a  $200^\circ$  con cloruro di zinco (10 parti) ed aggiungendo a caldo acido cloridrico concentrato (1 parte) che aiuta il processo di carbonizzazione. Dopo circa mezz'ora di riscaldamento sempre a  $200^\circ$ , il prodotto veniva versato in acqua, lavato con acido cloridrico e con acqua a lungo e raccolto infine su supporto di collodio. L'esame elettronico, che è risultato molto più evidente di quello coi raggi X, ha rivelato una netta differenza di struttura cristallina fra questi prodotti e specialmente fra i primi due ed il glucosio. Mentre infatti con quest'ultimo si sono ottenuti degli aloni, gli altri hanno mostrato delle interferenze corrispondenti perfettamente a quelle del reticolo della grafite, e, come appare dalle fig. 1, 2, 3, vi è una maggiore evidenza di struttura cristallina nell'inosite che nella quebracite. Questi risultati sono, a nostro avviso, una dimostrazione sperimentale della preesistenza di legami tipo grafítico in composti nei quali si attribuisce comunemente l'esistenza di anelli di sei atomi di carbonio, poichè non è logico pensare che a temperature così basse ( $200^\circ$ ) il carbonio subisca un processo di spontaneo ingrossamento dei granuli cristallini e, qualora si volesse ammettere tale ipotesi, essa dovrebbe necessariamente valere anche per il carbonio dal glucosio.

1) Ewald, S.-B. Münch. Akad. (1914), 325; Debye e Scherrer, *Physik. Z.* 18 (1917) 297; Huggins, *J. Amer. chem. Soc.* 45 (1923) 264; O. Hassel e H. Mark, *Physik. Z.* 25 (1924) 317; Bernal, *Proc. Roy. Soc. A* 106 (1924) 749; Mauguin, *Bull. Soc. France Mineralogie* 49 (1926) 32; E. Koch-Holm, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern VI/1* (1927) 188; Hofmann e Wilm, *Z. physik. Chem.* 18 (1932) 401; R. O. Jenkins, *Philos. Mag.* (7) 17 (1934) 457.

2) F. Trendelenburg, *Ergebnisse d. Technischen Röntgenkunde IV* (1934) 80.

3) Loc. cit.

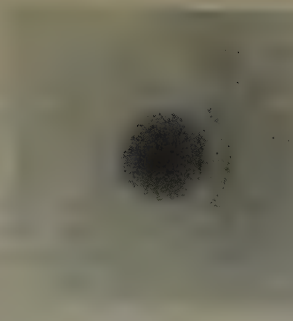


Fig. 1. Carbonio da inosite.  
 $\lambda = 0,0475$ .

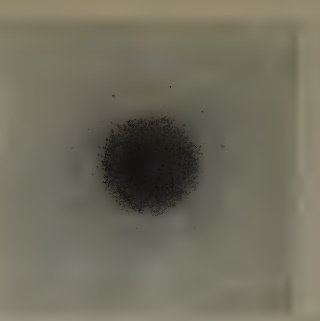


Fig. 2. Carbonio da quebracite.  
 $\lambda = 0,0543$ .

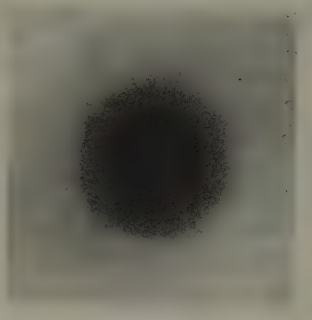


Fig. 3. Carbonio da glucosio.  
 $\lambda = 0,0494$ .

### Zusammenfassung.

Kohlen, welche aus Inosit, Quebrazit und Glucose durch Entwässerung bei  $200^\circ$  mit  $ZnCl_2 + HCl$  erhalten wurden, zeigen Verschiedenheiten in ihrem kristallinen Aufbau. Kohle aus Glukose ist, wie bekannt, praktisch amorph, solche aus Quebrazit und noch deutlicher jene aus Inosit besitzen ausgesprochen die Struktur von Graphit.

Istituto di Chimica Generale e Chimica Fisica della R. Università di Milano.

Ricevuto 26 ottobre 1935.

## Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Niob.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Röntgenographische Untersuchungen von verschiedenen reinen Niobproben sind von v. Olshausen<sup>1)</sup>, Meisel<sup>2)</sup>, McLennan und Monkmann<sup>3)</sup>, Neuburger<sup>4)</sup>, Quill<sup>5)</sup>, Böhm<sup>6)</sup>, Hidnert und Krider<sup>7)</sup> und von Burgers und Basart<sup>8)</sup> veröffentlicht worden. Die nur scheinbar abweichenden Ergebnisse von Olshausen<sup>1)</sup> sind bereits von Neuburger<sup>4)</sup> diskutiert worden, so daß übereinstimmend stets ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter gefunden worden ist. In Tabelle I sind die bisher erhaltenen Werte der Kantenlängen zusammengestellt. Der ursprünglich von Olshausen<sup>1)</sup> angegebene Wert von  $a = 4,19 \text{ \AA}$  ist dort durch den korrigierten Wert<sup>4)</sup> ersetzt. Meisel<sup>2)</sup> und Neuburger<sup>4)</sup> benützten das gleiche Präparat. Burgers und Basart<sup>8)</sup> erhielten für einen Niobdraht der Tungsten Manufacturing Company einen höheren Kantenlängenwert, als für das aus  $NbCl_5$  abgeschiedene reinste, wasserstofffreie Niob. Für die Berechnung der in Tabelle I angeführten röntgenographischen Dichtewerte sind das Atomgewicht  $A_G = 92,91$  und die Loschmidtsche Zahl  $L = 6,067 \cdot 10^{23}$  ( $\log 23,78297$ ) benützt worden.

Tabelle I. Kantenlängenwerte von Niob.

$a$ in $\text{\AA}$	Dichte, röntg.	Verun- reinigungen	Beobachter
3,32 siehe <sup>9)</sup>	8,37	etwa 12% <i>Al</i>	Olshausen <sup>1)</sup>
3,31 $\pm 0,05$	8,45	0,2% <i>Ta</i>	Meisel <sup>2)</sup>
3,303 $\pm 0,002$	8,50	0,2% <i>Ta</i>	Neuburger <sup>4)</sup>
3,303 $\pm 0,002$	8,50		Böhm <sup>6)</sup>
3,299 $\pm 0,004$	8,53	Spur <i>Sn</i>	Quill <sup>5)</sup>
3,298 $\pm 0,004$	8,54	(käuf. <i>Nb</i> )	Burgers und Basart <sup>8)</sup>
3,294 $\pm 0,004$	8,57	reinst	Burgers und Basart <sup>8)</sup>
3,293 $\pm 0,002$	8,57,	0,93% <i>Sn</i> , 0,26% <i>Fe</i>	Hidnert und Krider <sup>7)</sup>
3,291	8,59		McLennan und Monkmann <sup>3)</sup>

Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. W. G. Burgers wurde uns das von ihm benützte Präparat von großer Reinheit für Präzisionsmessungen übersandt. Die Herstellung dieses reinen wasserstofffreien Niobpräparates ist

- 1) Olshausen, S. v., Z. Kristallogr. **61** (1925) 463—544.
- 2) Meisel, K., Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 237—240.
- 3) McLennan, J. C., und Monkmann, R. J., Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. **23** (1930) 255—267.
- 4) Neuburger, M. C., Z. Kristallogr. **78** (1931) 164—167; Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931) 219—223.
- 5) Quill, L. L., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 257—272.
- 6) Böhm, J., Fußnote 4 in Quill, L. L., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 258.
- 7) Hidnert, P., und Krider, H. S., Bur. Standards J. Res. **11** (1933) 279—284.
- 8) Burgers, W. G., u. Basart, J. C. M., Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934) 223—227.
- 9) Korrigierter Wert nach Neuburger<sup>4)</sup>. Der ursprüngliche Wert war  $a = 4,19 \text{ \AA}$ .



in der Abhandlung von Burgers und Basart<sup>1)</sup> beschrieben und braucht daher hier nicht wiederholt zu werden. Ebenso kann eine neuerliche Beschreibung des von uns verwendeten Präzisionsverfahrens nach F. Regler und des Auswertungsverfahrens nach Lihl<sup>2)</sup> unterbleiben, da wir darüber schon einige Male berichtet haben. Die Ausmessung der Abstände symmetrischer Interferenzlinien wurde mit dem Fraunhoferschen Mikrometer durchgeführt und die Abstände wurden auf 0,01 mm genau direkt bestimmt. Die Diagramme wurden unabhängig voneinander mehrmals durchgemessen. Die Aufnahmen wurden bei 20° C hergestellt. Die Auswertung ergab die folgenden Werte für die Länge der Würfelkante:

Kantenlänge  $a$  in Å 3,2938; 3,2943; 3,2942; 3,2938; 3,2944.

Die Reglersche Präzisionsmethode läßt eine Genauigkeit von 0,002% erreichen. Als bester Wert der Würfelkantenlänge von Niob kann daher

$$a = 3,2941 \pm 0,0003 \text{ Å bei } 20^\circ \text{ C}$$

angegeben werden. Aus dieser Gitterdimension berechnet sich die Dichte zu  $\rho_x = 8,56_g$ , der kürzeste Atomabstand zu  $d = 2,852, \text{ Å}$  und der Atomradius  $r_A$  zu  $1,426_4 \text{ Å}$ .

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. W. G. Burgers auch an dieser Stelle für die freundliche Zusendung des Niobpräparates bestens zu danken. Die Aufnahmen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien hergestellt und ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Regler und Dr. F. Lihl für ihre Unterstützung bestens.

---

1) Burgers, W. G., und Basart, J. C. M., Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934) 223—227.

2) Lihl, F., Z. Kristallogr. **88** (1932) 193—221.

Wien, am 20. Oktober 1935.

Eingegangen am 25. Oktober 1935.

## Bücherbesprechungen.

**Haarmann, E., Um das Geologische Weltbild, Verlag F. Enke, Stuttgart 1935. 108 S.**

Haarmanns neuestes Buch ist eine Kapuzinerpredigt, in der den Geologen ihr Sündenregister vorgehalten wird, insbesondere was Grundlagen und theoretischen Ausbau der Wissenschaft anbelangt. Daß in theoretischer Hinsicht in der Geologie, speziell der Geodynamik manches sehr im argen liegt, wissen wohl die meisten, und man wird Haarmann verstehen, wenn er Bedenken hegt über die Zukunft der Erde wegen dem Chaos, das entstehen würde, wenn alle geologischen Arbeiten praktische Folgen hätten. Manches, was Haarmann sagt, ist sicher sehr zutreffend, manches anregend, manches kann man nicht ohne Widerspruch hinnehmen. Der Inhalt hält sich hauptsächlich an erkenntnistheoretische Fragen. Haarmann verweist auf die mangelhaften und vielfach hypothetischen Grundlagen geologischer Spekulationen. Recht anschaulich sind drei illustrative Belege verschiedener Auffassungen über gleiche Profile, wie überhaupt die bildmäßige Ausstattung lobenswert ist. Haarmann beanstandet sicher mit Recht die mangelhafte physikalische Geistesschulung geotektonischer Theoretiker. Es muß dann aber um so mehr erstaunen, in Kapitel 4 und 5 die Feststellung zu finden, daß zwar grundsätzlich gegen die Anwendung der physikalischen Gesetze in der Geologie nichts einzuwenden ist, daß dies aber wegen der Komplexität der Verhältnisse praktisch mehr oder weniger aussichtslos sei. Dies müßte man, wenn man die Ratschläge der früheren Seiten beherzigt, an Hand eingehender Studien nachweisen. Statt dessen wird sehr autoritär vorgegangen. Es wird beispielsweise ein Autor zitiert, der von seinen Resultaten einschränkend sagt, sie könnten nur teilweise richtig sein, weil er mit homogenem Material gerechnet habe. Inhomogenes Material, das dynamisch zur Anisotropie führe, kompliziere naturgemäß die Ergebnisse. Haarmann sagt dazu: »Nein, es kompliziert nicht die Ergebnisse, sondern hebt sie auf und macht die ganze Mühe umsonst.« (S. 46). In diesem und ähnlichem kann ich dem Autor nicht folgen und finde seine Darlegungen z. T. widerspruchsvoll, zum Teil erkenntnistheoretisch zu abstrakt, ohne daß praktische konstruktive Belange gefördert werden. Man kann vieles anführen, was sein sollte, damit kommt man nicht vorwärts. Die Durchführbarkeit und Durchführung ist das Entscheidende. Ich nehme hier gerade einen gegen teiligen Standpunkt ein und glaube, daß viele Probleme der Geotektonik, zwar nicht genau, aber doch angenähert und vereinfacht der Größenordnung nach physikalisch-mechanisch gerechnet werden können. Das Resultat gibt wenigstens eine Kontrollmöglichkeit des Wahrscheinlichkeitsgehaltes mancher Ansichten. So scheint mir auch, daß Haarmanns Gleitfaltungshypothese dringend einer Erklärung in physikalisch-mechanischem Sinne bedarf. Die Schrift enthält noch einige anregende Kartenskizzen zur Kluftektomatik von Skandinavien.

R. A. Sonder.

# Ideal- und Realkristall<sup>1)</sup>.

## Diskussionsbeiträge.

### Übersicht über die Diskussionsbeiträge.

	Seite
Diskussionsbeiträge zum Artikel H. E. Buckley:	
A. Goetz, W. Kleber, H. E. Buckley, W. Kleber, D. Balarew .	161
Diskussionsbeiträge zum Artikel M. J. Buerger II:	
A. Goetz, E. Orowan, M. J. Buerger . . . . .	167
Diskussionsbeiträge zum Artikel D. Balarew:	
D. Balarew, E. Orowan, D. Balarew . . . . .	173
Diskussionsbeitrag zum Artikel A. H. Jay:	
A. Goetz . . . . .	186
Diskussionsbeitrag zum Artikel A. Goetz:	
A. H. Jay . . . . .	187
Diskussionsbeitrag zum Artikel G. I. Taylor:	
E. Orowan . . . . .	188
Diskussionsbeiträge zum Artikel A. Smekal:	
D. Balarew, E. Orowan, A. Smekal, E. Orowan, A. Smekal.	191
Diskussionsbeiträge zum Artikel G. Kalb:	
L. Royer, D. Balarew, G. Kalb, D. Balarew . . . . .	216
Diskussionsbeiträge zum allgemeinen Thema: Ideal- und Realkristall:	
M. Straumanis, P. Niggli, A. Smekal . . . . .	220

### Discussion to the article:

#### H. E. Buckley, On the mosaic Structure in Crystals.

A. Goetz (Pasadena): Concerning the criticism our observations concerning the persistence of orientation in recrystallizing a previously molten single crystal have received, it should be pointed out that the crystallization of pure or nearly pure metal out of its melt is different in some respects from the crystallization out of a solution. According to the present views, it should not be possible that an agglomeration of molecules which resembles the configuration of a solid crystal can exist above the melting point whereas, as it is well known, the opposite may happen very easily: that the molten configuration exists below the melting point (supercooling). The survival of a crystal-orientation beyond the melting point is thus a phenomenon which seemingly cannot be explained with our present points of view, and it necessitates either the assumption that, for no obvious reasons, a certain fraction of the volume of the space lattice does not melt at the melting point, or that a process like or similar to that extended in the author's article in this issue of the *Z. Kristallogr.* As far as the experimental technique is concerned, there does not seem to be a doubt that the crystals

1) Siehe *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 193.

in our experiments were melted throughout, i. e., that their temperature was several degrees above the melting point. Independently these experiments were confirmed recently by Donat and Stierstadt<sup>1)</sup>.

Concerning the possibility of a "cold-working" effect on crystals grown in a magnetic field, the explanation attempted in Mr. Buckley's paper should be met with the following argument: If the deformation of the crystal should take place while it is liquid (that is in the very act of forming a crystal), it should be noted that the diamagnetic susceptibility of *Bi* in this state is exceedingly small and accordingly also the forces acting upon the crystal. Since the sudden spontaneous increase in crystal diamagnetism occurs simultaneously with the appearance of a rigidity in the crystal, one cannot assume that the plastic deformation takes place in the already rigid section of the crystal, as it is easily calculated that the ponderomotoric forces acting upon the crystal in the field used in our experiments, establish a very small fraction of the forces necessary to transgress the elastic limits of *Bi* at these temperatures. Furthermore it may be mentioned that the zone of crystallization in these experiments was kept carefully in the homogeneous part of the magnetic field where no forces can act upon the crystal. Finally it may be mentioned that the effects observed were magnified so much with the amount of impurity dissolved in the crystal (between 0.1 and 0.01%) that it may even be probable that the effect as such disappears completely in ideally pure *Bi*, and the phenomenon may thus be caused by a different arrangement of the impurities in the boundaries of the space lattice. That such phenomena are probable is indicated by the observations of Goetz and Focke on crystal diamagnetism.

The surface marks on the (111) cleavage plane of *Bi* which coincide with the etch pits if this plane is etched represent certainly not a singular occurrence, since at the time of the publication of the first paper several dozen crystals had been investigated and the work continued during the last three years brought the examination of several hundred more crystals. The subject of the geometry of the model of the block pattern is rather complex, and due to lack of space, reference has to be made to a paper which soon will be published on this subject. It may be mentioned only that the depth of the etch pyramid is of the order of 0.5 micron (instead of one micron) which agrees with the calculated values if (11 $\bar{1}$ ) or (110) is chosen for the sides of the negative tetrahedron. It may only be mentioned that there is a way of avoiding the difficulty encountered by the difference of the pattern in Fig. 3a and 3b of this paper and that there are cases in which a pattern of the type Fig. 3b has actually been observed and photographed. The determination of the actual structure of the corners of these etch pits is very difficult inasmuch as the size of the total triangle is only approximately five times the resolving power of the microscope.

Concerning the difference between the microscopic and lattice expansion on *Bi* crystals, it has been proved in recent work conducted by Buchta, Jacobs and the author that the discrepancy between both coefficients, though being reproducible tends to disappear with crystals of extreme

1) Donat, E., and Stierstadt, A., Ann. Physik 17 (1933) 897.



purity except for the neighborhood of the melting point, thus suggesting that the effect is caused by the way in which these last traces of foreign atoms determine the degree and the rate of decrystallization of the crystal lattice. (See also discussion to article A. H. Jay.)

W. Kleber (Heidelberg): Im Zusammenhange mit den von Buckley<sup>1)</sup> ausgeführten Betrachtungen scheint mir eine Beobachtung wichtig, die mehrfach bei Ätzung von Fluorit gemacht werden konnte. Es zeigte sich, daß kleine (z. T. etwa  $\frac{1}{10}$  mm große) Ätzgruben auf (100) des Anfangsstadiums eine morphologische Beschaffenheit aufweisen, die grundsätzlich von jener der größeren und späteren Typen verschieden ist<sup>2)</sup>. Die kleinen Figuren des ersten Stadiums zeigen weder im Umriß noch in den Begrenzungsselementen auch nur andeutungsweise kristallographische Formen. Es sind flache, »näpfchen«artige Konkavbildungen, die sowohl auf geschliffenen und polierten als auch natürlichen Würfelflächen beobachtet werden konnten. Die Anzahl der Figuren pro Flächeneinheit ist offenbar im ersten Falle größer.

Man kann nun annehmen, — was auf Grund theoretischer Erwägungen und zahlreicher experimenteller Befunde heute als gesichert betrachtet werden darf —, daß der Angriff der Säure an den »Baufehlern« der Kristalle einsetzt und dann jeder Block der Oberfläche abgebaut wird. Ob dabei der einzelne Gitterblock noch in der Oberfläche verbleibt oder als Ganzes zuerst herausgelöst wird, spielt bei dieser Betrachtung keine Rolle.

Jedenfalls wird die Anordnung der Oberflächenbaufehler den Formen der Ätzfiguren zur Vorlage dienen. Der nichtkristallographische Charakter der kleinen Ätzgruben zwingt zu schließen, daß die »Baufehler« innerhalb kleiner Bereiche streng ungeordnet sind und damit der Existenz einer Sekundärstruktur widersprechen. Offenbar aber — das beweist die Kristallmorphologie der großen Ätzgruben — zeigen die »Baufehler« eine statistische Ordnung, was auch theoretisch durchaus zu verstehen ist.

8. Januar 1935.

H. E. Buckley (Manchester): The efforts of the editor of the Zeitschrift für Kristallographie in the preparation of the section on "Ideal- und Realkristall" have been amply repaid by the value of the articles contributed, in casting light over this controversial field. The imperfections of large numbers of crystals are too obvious to be denied. The main problem, in view of this widespread occurrence of imperfect crystals, is whether a crystal is capable of perfect development, or whether it must needs grow in an irregular manner; i. e., can a crystal consist of one space-lattice, extending from surface to surface, or is such an arrangement less stable, thermodynamically, than one with a further partitioning of the crystal into grosser cells? If the former, an "ideal" crystal would be the outcome of "ideal"

1) Z. Kristallogr. 89 (1934), 233.

2) Vgl. Kleber, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. BB. (A) 65 (1932), Taf. 66, Fig. 1 u. Fig. 2; ferner Himmel-Kleber, »Ätzversuche an Konkavkörpern II.« Taf. VIII, Fig. 6, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. BB. (A) 77 (1935).

conditions of growth. We cannot state with exactness what "ideal" implies when referred to crystal-growth but one necessary feature of it must be complete freedom from mechanical disturbance. The majority of crystals, natural or prepared, have not enjoyed this freedom from disturbance over the whole period of their life-history and, in lesser or greater degree, bear witness to this fact, either by obvious imperfections or by their uncertain response to some physical tests.

The earlier X-ray researches were done with crystals whose lifehistories were not known, even if the best material at hand were chosen in every case. More recently, greater care has been taken in the choice and preparation of artificial crystals and the gap between the imperfect crystals of many years ago and the "ideally perfect" crystal is being considerably narrowed. Hence the X-ray worker of the present would not commit himself to the theory (Balarew) that the only possible, large-scale, crystal is one made of blocks with cracks and hollows. During the course of my researches on crystal-growth, I have noted many ways in which it might be possible to interrupt the ideal extension of a crystal. Some of these are chemical and involve the presence of certain impurities which are specific to the crystal (i. e. *any* impurity will not of necessity interfere with the growth of *any* crystal surface). Others are of a physical nature. Thus, crystals of a tabular or needle-like nature may, in the early stages, be so excessively thin as to bend under their own weight. The advent of a mechanical shock, such as a surface ripple, or surge of solution, may cause a permanent deformation, e. g. a curvature of the plate, or needle. Subsequent growth on the curved surface will result in portions radiating from this, like the spokes of a wheel, though the angle between portions may only amount to a fraction of a degree. Other types of disturbance could be described but for lack of space.

There is no unanimity among the contributors with regard to the necessity for a block or secondary structure, or for any particular type thereof. But it would not appear to be an overstatement to say that there is no general support for the theory of crystal-growth which makes the presence of blocks, cracks and hollows an indispensable feature of the process. Balarew's views have been examined elsewhere on the theoretical side by Orowan. It ought to be noted that Balarew has drawn his conclusions from experiments carried out almost exclusively on chemical precipitates and their analysis, and this, by itself, would scarcely seem the best field to draw from in framing a theory of crystal-growth. All his illustrations deal with minute crystal-blocks of the shape of the lattice-cell and he takes no cognizance of the possibility of a crystal, retarded in its efforts to grow on one set of faces, continuing its development on a different set and this, too, in spite of the fact that crystals whose external form is parallel to the unit-cell, are in a minority and that instances, where a crystal changes its mode of growth under a specified influence, are too numerous to mention. One has difficulty in avoiding the conclusion that his "Innere Adsorbierte" layers of impurity are only wholesale inclusions of tainted mother-liquor, especially as his crystals are formed in a fraction of a second and would naturally be very ill-formed and porous. In his experiments on thin flakes of  $PbI_2$ , he only observes four colours and cites this in support of his view

that the different thicknesses are multiples of one thickness. On repeating this experiment on several occasions, I have been able to find colours representing every shade of Newton's scale (more than a dozen, at least). This, on Balarew's own showing, would mean a progressive change in the thickness of the crystal-plates.

W. Kleber refers to my point raised with regard to etch-figures. This was on the subject of etch-figures on crystals of lower than holohedral symmetry. As he gives fluorspar as his example, his remarks do not appear to bear on the problem I discussed. However, I fail to see how the presence of circular etch-pits on fluor either supports or negatives a system of blocks in the crystal. The photographs in his cited work<sup>1)</sup> show these circular pits well, but their significance cannot be that advanced by Kleber, unless he can trace the connection better. Is it possible they are due to the "cube" on fluor being a (*HK0*) of moderately high indices? The etch-figures at a later stage are symmetrical in accordance with one's expectation. His sentence; — "Man kann nun annehmen — — — als gesichert betrachtet werden darf" may be dismissed, in view of its context, as "petitio principii".

In his remarks on Kalb's paper, Royer puts forward some evidence, published by him a number of years ago, whereby we are told that a solution can possess symmetry (e. g. it may be able to bring down a symmetrical surface to the level of that possessed by a holoaxial crystal). It must be noted that the *specific* action of one particular solution on a crystal face is not meant. It would, indeed, be hard to deny the possibility of a solution containing particles of holoaxial symmetry imposing such symmetry on a crystal surface where a close dimensional relationship exists between the particle and important points in the lattice surface, though no reliable case of this kind has yet come to my knowledge. But the supposition that such a solution can impose its symmetry (or lack of it) on any crystal face needs well attested evidence. I repeated the etchings of Royer so far as they apply to d. and l. tartaric acids on calcite and obtained symmetrical etch-pits in all cases. I have very recently repeated this with the same results. The only way in which left and right-handed etch-pits can be simulated is by over-etching. Variation of the direction of the illuminant will then give either left or right-handed appearances.

I would wish to point out, in conclusion, that a number of observations I made in my earlier contribution have not been discussed. The optical interference in untreated crystals seems of sufficient significance to merit comment, as do the passage of air and  $H_2O$  through crystal-plates and the inclusion of liquid  $CO_2$  in fluorspar.

4. July 1935.

Willi Kleber (Heidelberg): Zwei Mißverständnisse sind richtig zu stellen:

1. Meine Diskussionsbemerkung geht auf die Buckleysche Beweisführung überhaupt nicht ein. Sie nimmt jene Ausführungen über die Ätzfiguren nur zum Anknüpfungspunkt.

1) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) 65 (1932).



2. Auf Grund der Beobachtung der gerundeten Ätzgruben wurde nicht auf die Existenz einer Blockstruktur geschlossen, sondern mit der Voraussetzung der Realkristallhypothese auf eine statistische Verteilung der Baufehler.

15. Juli 1935.

D. Balarew (Sofia): Buckleys Gedanke, daß meine Schlußfolgerung fast ausschließlich aus dem Verhalten der im Laboratorium, also schnell niedergeschlagenen Kristalle gezogen worden ist, trifft nicht zu. In Wirklichkeit habe ich den Prozeß der Ausfällung von Kristallen unter gewöhnlichen Bedingungen im Laboratorium ausführlich untersucht, aber hauptsächlich, um die Natur der Verunreinigung analytisch-chemischer Niederschläge und um überhaupt die gewichtsanalytischen Probleme zu beleuchten<sup>1)</sup>. Die Frage des Baus der Realkristallsysteme und der theoretischen Begründung dieses Aufbaus habe ich namentlich durch Untersuchung des Verhaltens alter Kristalle und extrem langsam ausgeschiedener Minerale beleuchtet. Was aber als wichtiger hervorzuheben ist, das ist mein Nachweis, daß zwischen der Art und Weise des Wachsens eines Kristalls beim Vorhandensein oder Fehlen von Fremdstoffen im Laboratorium (schnelles Wachstum) oder in der Natur (extrem langsames Wachstum) kein grundsätzlicher Unterschied besteht, so daß der Gedanke Buckleys, Kalbs, Smekals u. a., daß wir nur bei einem schnellen Niederfällen ein Wachsen durch dreidimensionale Keime haben, unrichtig ist. Bei der Veränderung der Bedingungen des Ausfällens findet nur eine Veränderung der Dimensionen der Elementarkriställchen, der festen Bindungen, der Orientierung der ersteren zueinander, usw. statt.

Ich sage von allen meinen Illustrationen immer ausdrücklich, daß dieselben ganz schematisch aufzufassen sind. Die Frage über den Zusammenhang der Richtung der kristallographischen Zellen und der äußeren Ebenen ist von mir nirgends berührt worden. Nach meiner Theorie wächst einerseits der Kristall Blöckchen um Blöckchen (die zueinander überhaupt nicht genau orientiert sind), so daß eine Verschiedenheit in der Orientierung der kristallographischen Zellen zu den äußeren Ebenen, wie auch eine Verschiedenheit der Spaltebenen (z. B. Flußspat), des Schlagspaltens (z. B. Steinsalz) im Vergleich zu den äußeren Ebenen der Makrokristalle nicht ausgeschlossen, sondern vielmehr zu erwarten ist.

Buckley beschrieb die Bedingung nicht genau, unter denen er meine Versuche wiederholt hat; deshalb kann man nichts über die Deutung seiner Beobachtungen sagen. Ich muß aber nochmals erwähnen, daß das Niederfallen von  $PbI_2$  bei meinen Versuchen möglichst langsam ausgeführt wurde. Falls der Prozeß der freien Diffusion (Niederfällen) genügend schnell vor sich geht, muß man erwarten, daß das Unterbrechen des Aufwachsens der Elementarkriställchen früher, d. h. bei kleineren Dimensionen, stattfinden wird und man daher auch alle Farben des Newtonspektrums beobachten kann.

22. Juli 1935.

1) Balarew, D., Z. analyt. Ch. **102** (1935) 241.



## Discussion to the article: M. J. Buerger, The Nonexistence of a Regular Secondary Structure in Crystals.

A. Goetz (Pasadena): As regards the criticism Mr. Buerger applied to our microscopic observations of periodical discontinuities on the (111) plane of *Bi* single crystals, it appears necessary to make the following points clear:

a) The quoted paper (11) served only as a report of the observations of the mentioned regularity. The inference drawn from this report by Mr. Buerger and other authors, that it was intended as a definite, and not only as a possible, proof of Zwicky's secondary structure is not justified.

b) The objection that the pattern observed marks some kind of plastic deformation is so trivial that it was made by us immediately after the pattern was first observed. The reference to experimental checks about the absence of plastic deformations of one or the other of the well known macroscopic kinds applied to observations in reflected polarized light which brings out very well twin lamellae and gliding planes as long as their size is above the magnitude of the wave length of the illuminating light. Regardless of whether or not these markings refer to more or less undefined discontinuities in the crystal, it cannot be denied that they are present and are definitely not a consequence of the operation of cleaving, since their existence does not depend on the method of cleavage, at least not on the care involved in not deforming the crystal (cleavage at high and liquid air temperatures). Furthermore: the markings have been observed just as well and with an even higher degree of equidistancy on the (100) planes (growing faces) of *Bi* rhombohedrons taken from molten metal during artificially retarded crystallization. The distance of these patterns coincides well with the projection of the distance of the (111) plane on to (100). Plastic deformation of any sort is excluded here.

c) It remains to discuss the possibility of segregate structures in the normal sense. Experiments extended over years and not yet completed have resulted in our opinion that also this possibility is excluded in the range of impurity concentrations present in the crystals used in our measurements. It turns out first, that the spacing is not affected in a measurable way by a variation of such concentration, and furthermore that all the impurities present are partially soluble and as such far below the solubility limit. Hence it does not seem to be justified by previous experience to identify the structure with others caused by segregates. As to our knowledge, there is no previous evidence of a periodic segregation of a soluble component in equidistant planes of a parameter of the order of a micron. The fact that we believe that the boundaries of the group constituents of the crystal are predetermined planes for the adsorption of foreign atoms in very small concentrations is not contradictory to the above opinion that the nature of these boundaries is not to be identified with the usual planes of segregation. The magnitude of the "critical concentration" for such partially soluble impurities<sup>1)</sup> eliminates seemingly any expectation of observing such segregations directly with a microscope.

1) Goetz and Focke, Physic. Rev. 45 (1934) 470.

d) As far as the objections of Mr. Buerger against our description of the etch patterns are concerned, it must be said that contradictory results obtained by a method which is entirely dependent on surface conditions should not be taken too seriously. It seems in fact more important that under certain conditions of experimenting a regularity can be found than that under other, perhaps slightly less controlled conditions, this periodicity proves to be untraceable, since the probability of finding a periodicity existing by mere chance and not inherent in the crystal seems to be immeasurably small compared to the probability of not finding an inherent periodicity especially considering the exceedingly delicate structures of such patterns. In order to observe any periodic structures it is necessary to choose very carefully a section of a cleavage plane which is free and not immediately neighbored by any of the in general numerous visible regions of plastic deformation. It is only in such regions that one can observe such patterns as we described. Mr. Buerger's observation of the etching process along macroscopic irregularities in a cleavage plane were known to the author by his own experience when the paper under discussion was written.

Unfortunately the techniques of microscopic etching, of the production of the crystals and of the isolation of the surfaces of the crystal to be investigated are rather involved. Hence this is not the place for going into the very many technical details, and reference has to be made to a paper which is to appear in the near future. It may only be anticipated that by means of an electrolytic etching method in which special precautions were taken in order to avoid the development of the concentration gradient of the etching medium over different surface elements of the crystal and in which the whole process of development of an etch figure was traced microcinematographically the existence of such a periodicity could be proved over and over again in a great number of crystals.

e) A more general remark in connection with this problem does not seem to be out of place: if one grants the observability of a periodic structure in a crystal (over a sufficient number of periods) the importance of the periodicity seems to be larger than the nature of the elements marking the periods, in other words, our present knowledge does not seem to be sufficient to judge the justification of analogies with more macroscopic deformations in a crystal, and as long as our information is restricted to instruments of resolving powers failing in the order of magnitude of these boundaries, no definite conclusion can be drawn from an argument about the different possibilities. The fundamental importance rests so far with the question whether or not such a periodicity exists, a question which we have to answer in the affirmative on the strength of our experimental findings. The distinction made by Mr. Buerger in his first paper "The Lineage Structure of Crystals" between complete and incomplete regularity seems to come very close to the core of the existing discrepancy. This distinction presupposes a definition of the difference between regularity and pseudo-regularity. Since the agglomeration of free molecules into a crystal occurs at temperatures different from absolute zero the process of crystallization over larger regions must be affected by fluctuations which render the occurrence of a perfect regularity unexpected.

A margin for the fluctuations in regularity has thus to be permitted. In other words, one should expect a crowding of the observations around a certain value along a Gaussian function. As long as a sufficient number of observations is at one's disposal and such a statistical distribution crowding around one value is found, the existence of a regularity seems to be established beyond doubt and the broadness of the distribution renders only the absolute value of the length of a period more or less uncertain but does not affect the validity of the assumption of the existence of a periodicity. It seems to us that the situation between an even extremely broad Gaussian distribution and complete randomness is vastly different; in the former case, one can evaluate with a sufficient number of observations a definite physical constant characteristic for the type of crystal (not the individual crystal) in consideration, and one has to find a mechanism of crystal formation which results in the occurrence and magnitude of this constant, which all is not valid for the latter case. In other words, the former involves a causality of fundamental character, whereas the latter does not. Along the lines of such argumentation it thus does not seem justified to establish a principal difference between a perfect and a "pseudo-"regularity. If one wishes to distinguish between different quantities of fluctuations, one could choose e. g., the ability of such a system of diffracting light of a certain wavelength. So far experiments have proved that the margin is too large to produce observable diffraction, which of course does not exclude the existence of a periodicity as such, as the author has attempted to prove in his paper in this issue of the Z. Kristallogr.

f) With regard to Mr. Buerger's remark about our results on crystal growth and thermal expansion reference must be made to the remarks to Mr. Jay's paper and to the contribution of the author to this issue. It may only be added that more recent work by different authors (Jay, Hedvall, Goetz and Focke, Jacobs) has left the existence of the pseudoallotropic transformation of  $Bi$  at  $75^\circ$  even in the purest obtainable material without doubt.

E. Orowan (Budapest): Zu den wesentlichen Ergebnissen dieser Arbeit gehört die Bemerkung, daß in der von F. Zwicky zur Begründung seiner »Sekundärstrukturhypothese« verwendeten Energiebilanz (deren positiver Abschluß für die Möglichkeit einer »Sekundärstruktur« notwendig gewesen wäre) ein negativer Energieposten fehlt. Selbst wenn die Zwickysche Energiebilanz positiv abschließen würde, könnte man also hieraus noch nicht auf die Möglichkeit einer Sekundärstruktur folgern. — In Wirklichkeit schließt nun bereits die ursprüngliche Zwickysche Bilanz bei richtiger Durchführung der Rechnungen<sup>1)</sup> mit einem Fehlbetrag, so daß sie die Unmöglichkeit der betr. Sekundärstruktur auch ohne Heranziehung des von Buerger diskutierten Energiepostens ergibt.

22. März 1935.

---

1) Z. Physik 79 (1932) 573.



M. J. Buerger (Cambridge, USA.) to remarks by A. Goetz: As a prelude to the writer's answer to Goetz, it should be mentioned that the writer originally approached the idea of a secondary structure biased in favor of it, for it seemed to offer an easy line of explanation for the origin of lineage structure. The writer's paper on the "Nonexistence of a Regular Secondary Structure in Crystals" is purely a by-product resulting from his examination of the evidence alleged to support the secondary structure idea.

Goetz's objections to my criticisms may be answered one by one:

a) Goetz's objection that he intended his paper<sup>1)</sup> only as a record of observations and not as a definite proof of a secondary structure is best answered in his own words, quoted from this same paper:

"The described microscopic observations seem to lead to the conclusion that a *Bi* crystal consists of 'blocks' of a definite size, which size is independent of the perfection of the crystal... It could not be decided whether or not the described 'block' is the smallest unit of a crystal above the lattice unit... This makes us think of a 'block' as an ideal crystal surrounded on all sides by a very thin hull of higher density... There is little doubt that these [Kapitza's] fissures are caused by the above-mentioned extremely small cohesion parallel to the (111) plane along the borders of the 'blocks'." (Pages 104—105, italics mine, M. J. B.)

These remarks go beyond the observation stage. It is justifiable to infer that Goetz accepted his own observations as proof of a secondary structure and even started to use them in explaining Kapitza's remarks.

b) Goetz's objection to plastic deformation as the cause of his alleged secondary structure cell boundary markings seem to be based upon certain misunderstandings. Goetz describes<sup>2)</sup> his markings:

"... the pattern appears to consist of very thin lines, the width of which is below the resolving power..."

This is exactly the aspect of translation-gliding striae, and markings of such dimensions do not give distinctive effects when examined in "reflected polarized light", which Goetz now invokes to prove his markings are not translation striae. Nor does cleaving in liquid air give an assurance of lack of plastic deformation in the process. Indeed translation-gliding striae do appear on cleavage surfaces of metal crystals cleaved in liquid air, as a matter of observation. Incidentally, Goetz's markings photographed in figure 4 show an irregular difference in intensity of illumination of neighboring lines, a feature incompatible with a secondary structure grid, but a standard feature of translation-gliding striae.

One definitely cannot accept Goetz's contribution to this discussion relating to unpublished discovery of similar markings on the exteriors of *Bi* crystals grown in melts during artificially retarded crystallization. Melt-grown bismuth crystals are now known by Goetz's own recent observations<sup>3)</sup> to plastically deform under their own weight:

1) Goetz, Alexander, On the experimental evidence of the mosaic structure of *Bi* single-crystals: Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **16** (1930) 99—105.

2) Op. cit., p. 101.

3) Buchta, J. W., and Goetz, A., Thermal expansion of bismuth single crystals near the melting point: Physic. Rev. **46** (1934) 1093.



"At 268.0 to 268.5° the gravitational load transgresses the elasticity limit of the [pure bismuth] crystals. This is indicated by the plastic deformation of the lower part of the crystal although occasionally intermediate regions showed this deformation."

The auto-deformation appears to set in at a lower temperature for crystals containing impurities. Following the formation of the crystal from a melt, then, plastic deformation is known to occur under the settling tendency of its own weight. There must, then, be gliding striae on the crystal surface. Yet Goetz blandly states:

"Plastic deformation is excluded here."

If the proponents of a secondary structure insist on this type of evidence, then the place to find it is under conditions such that "trivial" objections of this sort will not be raised. What is required is the secondary structure grid seen on the fracture surface of a crystal which is neither cleavable nor plastically deformable. Photographs of such markings, for example, found on the conchoidal fracture of pyrite, would merit serious attention especially if it could be proved they were not due to oscillatory zoning. There is objection to using linear markings from crystal exteriors because of confusion with known striae like growth oscillation striae or even lineage structure markings such as have been suggested for Straumanis' zinc markings<sup>1)</sup>.

c) In the writer's paper<sup>2)</sup>, he calls attention to the possibility of explaining Goetz's and Hergenrother's non-accord of lattice and gross expansions thus:

"All that is required is that something, which may be either 'decrySTALLIZED' or even crystalline, be present in the bismuth single-crystal, provided only that it does not give X-ray diffraction at angles coincident with the bismuth angles explored."

and

"... it is certain that a metal bar inhomogeneous with respect to structure or purity cannot be expected to give identical lattice and gross expansions."

It is gratifying to observe that Buchta and Goetz have now substantiated this suggestion<sup>3)</sup>.

Straumanis has shown<sup>4)</sup> that segregates do appear below the supposed solubility limit of a phase. It is clear that solubility data obtained from melt experiments do not apply to the solubility of an impurity in a crystal at room temperature. This, curiously enough, was demonstrated recently by Goetz himself, who found that a liquid lead-bismuth alloy could be sweated out from a lead-bearing bismuth single crystal at 125° C even

1) Buerger, M. J., The lineage structure of crystals: *Z. Kristallogr. (A)* **89** (1934) 208—210.

2) Buerger, M. J., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals: *Z. Kristallogr. (A)* **89** (1934) 251 and 252.

3) Op. cit.

4) Straumanis, M., Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks durch Legierung mit Cadmium: *Z. physik. Chem. (A)* **148** (1930) 112—124.

though the lead concentration was below the solubility limit<sup>1)</sup>. It is therefore obvious that Goetz's more recent plea that the known impurities were below the "solubility limit" in the bismuth used, does not necessarily exclude the possible presence of a segregate phase in contributing to anomalous gross expansion of his earlier bismuth crystal experiments.

Goetz says that he is not aware of segregate structures with a spacing of the order of magnitude of a micron. The writer therefore appends the following table referring to a few published photographs of such structures. Several of these are not unlike Goetz's figure 5 illustrating his markings.

Source	Figure	Matrix	Segregate
Trans. A. I. M. M. E. 99 (1932)	207	<i>Al</i>	<i>CuAl<sub>2</sub></i>
	228	magnetite	hematite
100 (1932)	22	<i>Fe</i>	<i>Fe<sub>3</sub>C</i>
105 (1933)	226		
	227	<i>Fe</i>	<i>Fe<sub>3</sub>C</i>
Van der Veen, Mineragraphy and ore-deposition	141	bornite	chalcopyrite
Schneiderhöhn and Ramdohr, Lehrbuch der Erz-mikroskopie	Frontispiece	bornite	chalcopyrite
	339	bornite	chalcopyrite
	339	chalcocite	bornite
	582	magnetite	ilmenite
	583	magnetite	ilmenite
	583	magnetite	ilmenite

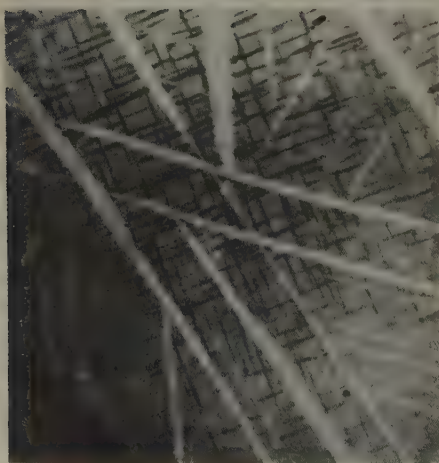


Fig. 1. Segregate structure of hematite and spinellid in magnetite, from polished surface of basalt flow of 1886, Mt. Etna, Sicily. Matrix, magnetite; coarse light segregate, hematite; fine black segregate, spinellid. (x 970 diameters, blue filter.)

The writer also offers figure 1, a photograph of a spinellid segregate in magnetite, which is not unlike Goetz's figure 5 except that it is based on a square pattern instead of a triangular one.

Apart from the evidence, however, it is philosophically unsound to object that (1) the markings are not segregate structure because there is no precedent for such structures of the dimensions and appearance of the unknown markings, and at the same time maintain that (2) the

1) Goetz, A., Buchta, J. W., and Ho, T. L., Thermal expansions of alloyed *Bi* crystals in the region of the eutectic melting point: *Physic. Rev.* **46** (1934) 538.

markings are secondary structure. There is equally no precedent for a secondary structure of this dimension and appearance.

d) Goetz must take the writer's objections seriously regarding his etch patterns because in addition to adding to his published technique it was also duplicated exactly, as indicated on page 247:

"From a study of tear line regions, as well as normal regions, several facts become apparent: ..."

Not only did the writer's experiments which were duplicates of Goetz's indicate no periodicity, but the writer is of the further opinion that Goetz's figures 8, 9 and 13 by no means prove a periodicity in the original experiment.

e) Goetz's remarks under this section are of a philosophical nature and the writer does not feel called upon to discuss them.

f) Reference should be made to section c for discussion of this objection.

12. July 1935.

## Nachträge und Diskussion zum Artikel:

### D. Balarew, Die innere Adsorption in Salzkristallen.

D. Balarew (Sofia): Die Frage, ob in den Realkristallen nach Bau, Dimensionen und Zusammensetzung »ideale Bereiche« (Idealblöckchen), Poren, Verunreinigungen, Sekundärstrukturen usw., wie dies verschiedene Autoren bis jetzt angenommen haben, vorkommen, ferner die Frage nach der Deutung des verschiedenen Verhaltens der Realkristalle im einzelnen und darnach, inwieweit dieses mit der klassischen Betrachtungsweise im Einklang steht, halte ich, verglichen mit der Hauptfrage, die das Sonderheft Real- und Idealkristall behandelt, für eine sekundäre Frage. Die im Sonderheft gesammelten Tatsachen zeigen, daß wir es beim Realbau zweifellos mit einer Erscheinung allgemeinen Charakters zu tun haben. Die primäre Frage, von der wir bei der Betrachtung des Problems ausgehen müssen, lautet m. E.: Kann diese allgemeine Erscheinung des Realbaus das Resultat von Fehlern, Unvollkommenheiten, Verunreinigungen usw. sein, hat sie rein zufällige Natur oder eine tiefere (thermodynamische) Begründung? Nach Beantwortung dieser ersten Frage behebt sich die zweite nach der theoretischen Erklärung des nicht vollkommen regelmäßigen periodischen Baues der Realkristalle, und erst dann treten die oben bezeichneten Fragen, mit denen sich die meisten am Sonderheft beteiligten Autoren mehr oder weniger eingehend beschäftigen, in den Vordergrund.

Im folgenden werden manche der im Sonderheft erwähnten Tatsachen und Auffassungen von meinem Standpunkt aus in der soeben angegebenen Betrachtungsweise kurz besprochen. Diese Diskussion halte ich für notwendig, da einerseits meine Auffassung über den Bau der Realkristalle sich grundsätzlich von der aller andern Autoren unterscheidet, andererseits im Sonderheft viele Angaben enthalten sind, die mir bei Ausführung meiner bisherigen Untersuchungen wegen der Unvollständigkeit der Universitätsbibliothek in Sofia nicht bekannt waren, die aber gerade erneut meine Auffassung stützen.



I. Tatsachen, die meine Behauptung über das Bestehen eines thermodynamischen Gleichgewichts im Kristallzustande im allgemeinen bei seiner dispersen Struktur bestätigen.

1. Die Ergebnisse der Taylorschen Untersuchungen der Plastizität der natürlichen Steinsalzkristalle im Einklang mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen solcher (Darwin, Mark) zeigen, daß alle bis jetzt untersuchten Exemplare ohne jede Ausnahme aus Blöckchen von einer Kantenlänge von  $10^{-4}$  cm aufgebaut sind. Diese Blöckchenstruktur kann keinesfalls eine Folge von Kristallisationsfehlern (Smekal, Renninger, Buerger usw.) sein, da sonst wenigstens einzelne derselben bei extrem langsamem Aufwachsen und besonders bei dem langen Lagern natürlicher Kristalle (von der Ausscheidung bis heute) durch »Rekristallisation« sich unbedingt in ideal gebaute umgewandelt haben müßten. Dabei hätte das Wasser, das in ihrem Inneren an manchen Stellen in größeren, an anderen in molekularen Mengen eingeschlossen ist (Balarew, R. B. Barnes), eine große Rolle zu spielen, da dieses den Prozeß der Verminderung und der Entfernung der Baufehler erleichtern würde. Soll nun ein Fehler Millionen von Jahren lang erhalten bleiben, obschon die Möglichkeit seiner Behebung zweifelsohne besteht?

2. Vom Standpunkt der klassischen Auffassung, daß thermodynamisches Gleichgewicht im Kristallzustande im allgemeinen bei der idealen Struktur vorliegt, müssen alle aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Minerale bei ihrer »Rekristallisation« (siehe oben 1.) in ideale Kristalle gleichzeitig auch in vollkommen wasserfreie und überhaupt vollkommen reine Kristalle übergehen, da sowohl innerlich eingeschlossenes Wasser als andere Verunreinigungen für den Kristall in der Regel Fremdstoffe sind, die das System vom Gleichgewicht entfernen. Das Gesagte gilt in entsprechendem Sinne auch für die aus Schmelzen abgeschiedenen, extrem langsam entstandenen Minerale.

Die Tatsache, daß die meisten Minerale mehr oder weniger meßbar verunreinigt sind, zeigt, daß ein verunreinigtes, mosaikartig gebautes Kristallsystem thermodynamisch im Gleichgewicht stehen kann.

3. Das über die innere Struktur der Realkristalle Gesagte gilt selbstverständlich auch für die Struktur der Oberflächen. Falls z. B. die ideal gebauten  $\text{NaCl}$ -Kristalle sich im Gleichgewicht befinden würden, so müßte die frisch abgespaltene Oberfläche beim Lagern an der Luft mehr und mehr glänzend werden. Die wasserhaltigen Adsorptionsschichten, die diese Oberfläche unbedingt bedecken werden, wie auch die normalen Temperaturschwankungen werden dabei die Geschwindigkeit der Annäherung an das Gleichgewicht vergrößern. In Wirklichkeit beobachtet man genau die entgegengesetzte Erscheinung, indem die Spaltflächen an Steinsalz mit der Zeit immer matter und schließlich ganz undurchsichtig werden. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß bei dem Prozeß des Alterns einer frisch gespaltenen Kristalloberfläche in erster Linie eine Regenerierung der beim Spalten verletzten Elementarblöckchen stattfindet (D. Balarew), da das Gleichgewicht im Kristallzustande eben bei einer solchen Blockstruktur vorliegt.



4. Würden die  $\text{NaCl}$ -Kristalle wegen einer tiefer liegenden Ursache nicht Blöckchen um Blöckchen, sondern durch zweidimensionale Kristallkeime wachsen, und wäre die Mosaikstruktur der Realkristalle das Resultat zufälliger Fehler, so wäre es theoretisch ganz unverständlich, warum die Unterbrechung des Wachsens (die Ursache der Fehler) längs ungefähr äquidistanten Linien (z. B.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  in Fig. 1) auftreten soll. Damit aber Würfelchen entstehen, ist es notwendig, daß auch in anderen Richtungen, z. B.  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  in Fig. 1 und parallel zur Zeichenebene der Fig. 1 solche Unterbrechungen mit derselben Entfernung auftreten. Was bewirkt, daß durch dieses dreidimensionale System von Fehlern immer Würfelchen entstehen? Warum entstehen in keinem Falle durch Baufehler zweidimensionale oder eindimensionale Gebilde (Schichten bzw. Fäden)? Warum haben wir in keinem natürlichen  $\text{NaCl}$ -Kristall zum mindesten »Würfelchen« von einer Kantenlänge von  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  oder  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  cm, die röntgenographisch und nach den andern Methoden entdeckt werden müßten? Falls die  $\text{NaCl}$ -Kristalle durch zweidimensionale Kristallkeime wachsen würden, wäre die Entstehung solcher »Schicht- und Fadenelementarkriställchen« eine notwendige Folge, da die Bedingungen für das Entstehen der Fehler in den drei Richtungen immer wesentlich verschieden sein werden.

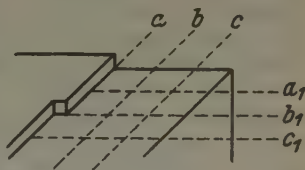


Fig. 1.

5. Die Versuche haben gezeigt, daß auch nach wochenlangem Erhitzen auf eine  $50^\circ$  unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur die im Laboratorium dargestellten  $\text{NaCl}$ -Kristalle keine Umwandlung des mosaikartigen Baus in den idealen zeigen. Warum erfolgt trotz eines so langen Erhitzens in einem Gebiet der Erweichung eine solche Umwandlung nicht? Wo liegt die Ursache dieser so großen, bis jetzt unüberwindlichen Schwierigkeit? (Bezüglich der Ergebnisse Renningers siehe Abschn. III).

6. Anderson und Goetz stellen fest, daß eine langsam aus Dämpfen im Hochvakuum niedergefallte  $\text{Ag}$ -Schicht beim Erreichen von Dimensionen von  $250\ \mu\mu$  spontan und irreversibel in Kriställchen von gleichen Dimensionen zerfällt. Dieser Zerfall hängt nicht merklich von der Temperatur ab. In diesem Falle haben wir eine Dispergierung (unter Bildung von Verwachsungskonglomeraten) analog der von Tammann und seinen Schülern bei den Produkten vieler Reaktionen Kristall-Gas (siehe Tabelle I), der von Volmer bei  $\text{Hg}$ -Kristallschichten und von Kohlschütter sowie andern Forschern bei Produkten der sog. topochemischen Reaktionen beobachteten Zerteilung. Die Tatsache, daß in allen diesen Fällen ein Prozeß von selbst verläuft, zeigt, daß dabei die freie Energie des Systems abnimmt, die »Kolloid«dispersen Systeme somit stabiler als die »molekular-homogenen« gebaut sind.

7. Wenn das thermodynamische Gleichgewicht für ein Kristallsystem bei seinem mosaikartigen Bau liegt, müssen z. B. in der Regel die Isothermen der Ent- und Wiederbewässerung eines Salzhydrats verschieden sein. In der Tat konnte ich letzthin<sup>1)</sup> eine solche Verschiedenheit tatsächlich sicher

1) Z. physik. Chem. (A) 171 (1935) 466.

feststellen; eine solche Verschiedenheit ist vom klassischen Standpunkt aus unerklärlich.

Aus allem in diesem Abschnitt Gesagten geht unbedingt hervor, daß die zweifellos festgestellten Abweichungen aller Kristallsysteme von der Idealstruktur nicht die Folge von Fehlern sein können, sondern daß diese allgemeine Erscheinung thermodynamische Gründe haben muß, wie ich vor drei Jahren klar behauptet habe.

II. Die theoretische Ableitung meiner Behauptung über das Gleichgewicht im Kristallzustande ist gelungen, nachdem ich experimentell zeigen konnte, daß bestimmte Oberflächenveränderungen, also auch die Ungesättigtheit der Oberflächen, der Kanten und der Ecken, sich weiter auf die Oberfläche bzw. tiefer in das Kristallinnere übertragen können<sup>1</sup>). Ein Elementarkriställchen eines Verwachsungskonglomerats stellt so gesehen eine Einheit dar wie ein Molekül. Folgende »neue« Tatsachen machen fernerhin diese Auffassung wahrscheinlich bzw. notwendig und damit ebenfalls den mosaikartigen Bau der Realkristalle verständlich.

1. Bei der Verminderung der Durchmesser eines Glas- oder Kristallfadens vergrößert sich die Krümmung seiner Oberfläche und damit die Ungesättigtheit der letzteren. Falls eine Übertragung dieser Ungesättigtheit wirklich stattfinden würde, müßte von einer bestimmten nicht sehr geringen Dicke des Fadens seine Festigkeit zu steigen anfangen, wie es in der Tat schon Griffith (bei Glas und Quarzglas) und später Schurkow und Jenckel (auch für Steinsalzkristalle) festgestellt haben (siehe Tabelle I).

2. Wegen der Schwankung der freien Energie, wegen kleiner Verunreinigungen oder wegen äußerer Einwirkungen werden sich an bestimmten Stellen der Oberfläche eines Glasfadens Störungen ergeben. Wenn sich diese Störungen auf ihre Umgebungen übertragen, entwickelt sich an diesen Stellen eine Kerbwirkung, eine ungleichmäßige Spannungsverteilung, eine Erleichterung des Zerreißen, also überhaupt eine Verminderung der Festigkeit, wie das bestimmt beobachtet worden ist.

Nach dem oben Gesagten ist klar, daß die Frage nach dem mosaikartigen Bau der Realkristalle, das allgemeine kolloidchemische Problem: warum im Gebiet der typisch kolloidalen Dimensionen die festen und flüssigen (mesomorphen) Systeme eine bedeutende Stabilität besitzen und eine eigenartige Veränderung ihrer Eigenschaften zeigen, und schließlich die Frage über die Abweichung der beobachteten Festigkeit bei den amorphen und kristallinen Stoffen von der theoretischen, in der Tat ein und dasselbe Problem darstellen, dessen Lösung von mir in der meinerseits experimentell bewiesenen und klar ausgesprochenen, meßbaren Übertragung bestimmter Oberflächenveränderungen tiefer in das Innere des festen Körpers gesehen wird.

3. Eine besonders überzeugende Bestätigung der »Übertragung« bringen die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und einem entwässerten Salzhydrat. Es hat sich gezeigt, daß ein altes und ein frisch dargestelltes Salzhydrat eine verschiedene Wasserdampfspannung (bei Ent- und Wiederbewässerung) haben<sup>2</sup>). Vom klas-

1) Balarew, D., Kolloid-Z. 72 (1935) 25; Z. physik. Chem. in Druck.

2) Balarew, D., Kolloid-Z. 68 (1934) 266.

sischen Standpunkt aus ist diese Verschiedenheit unerklärlich. Nach meiner Auffassung bestehen aber die beiden Salzhydratkonglomerate aus Elementarkriställchen und Aggregationen von Ionen verschiedener »Dimensionen«. Wegen der Übertragung stellt jedes dieser Verwachsungskonglomerate ein »Ganzes« vor, verschieden bei dem alten und dem frisch gefällten Präparat und muß darum eine entsprechend verschiedene Wasserdampfspannung besitzen. Falls keine Übertragung stattfinden würde, müßte die Wasserdampfspannung beider Hydrate fast übereinstimmen, da der Gang der Isothermen hauptsächlich von der Umwandlung der Elementarbausteine in wasserärmere und umgekehrt bestimmt wird, so daß größere (alte) und kleinere (frische) Elementarkriställchen ohne die Wechselwirkung einer Übertragung ein fast gleiches Verhalten haben müßten. Die Ionenaggregate werden ohne merklichen Einfluß auf den Isothermengang bleiben, da ihre Dimensionen im Vergleich mit denen der Elementarkriställchen zu klein ( $10^3$ – $10^4$ mal) sind.

III. Die Möglichkeit der Bildung ideal gebauter Makrokristalle. Nach meiner Auffassung ist nicht nur ein Makrokristall als Verwachsungskonglomerat molekular inhomogen, sondern zudem jedes Elementarkriställchen eines verunreinigten und eines reinen Kristalls (wegen der Übertragung der Störungen) aus verschiedenen »deformierten« Ionen (Atomen, Molekülen), besonders an den oberflächlichen Schichten und in der Umgebung der festen Bindungen, aufgebaut. Diese Inhomogenität bzw. Verunreinigung im weiteren Sinne des Wortes ist eine Notwendigkeit, um das Gleichgewicht in den »einzelnen Kriställchen« und im Makrokristall zu realisieren. Dabei kann sich das Gleichgewicht in manchen Fällen nur bei einer inneren Adsorption von fremden Salzen mehr oder weniger einstellen. Darum fällt z. B.  $BaSO_4$  im Laboratorium immer stark verunreinigt aus. Ein Gleichgewicht stellt z. B. zweifellos auch der mit Ferrisulfat verunreinigte Schwerspat dar. In anderen Fällen dagegen kann das Gleichgewicht nur durch eine entsprechende innere Adsorption bzw. Deformation der eigenen Ionen erreicht werden<sup>1)</sup>.

Die Frage, ob bei Abwesenheit von Fremdstoffen bzw. im Falle einer möglichst gleichen Deformation aller Ionen des Kristalls ein unter gewöhnlichen Bedingungen (weit unter der Schmelz- und der absoluten Temperatur) stabiler, ideal gebauter  $NaCl$ -Makrokristall entstehen kann, ist durch die Ergebnisse von Renninger, welcher einen röntgenographisch beinahe ideal sich verhaltenden  $NaCl$ -Kristall erhalten konnte, nicht entschieden worden. Bezüglich der in Frage kommenden Ergebnisse von Renninger möchte ich nämlich folgendes bemerken:

1. Die von R. benutzte Schmelze ist keinesfalls vollkommen rein, unter anderem auch wegen des Umstandes, daß die aus wässrigen Lösungen abgeschiedenen  $NaCl$ -Kristalle immer innerlich eingeschlossenes Wasser enthalten, das beim Erhitzen eine teilweise Umwandlung (durch innere Hydrolyse) des  $NaCl$  in  $NaOH$  verursacht<sup>2)</sup>. Diese  $NaOH$ - (bzw.  $Na_2CO_3$ -) Verun-

1) Balarew, D., Z. analyt. Chem. 102 (1935) 241.

2) Balarew, D., Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926) 403.



reinigung bleibt sicher zwischen den Kristalliten eingeschlossen analog der Verunreinigung der Metallkonglomerate.

2. Falls man eine Schmelze sehr langsam erstarren läßt (R.), ist zu erwarten, daß die eventuell sich bildenden größeren Elementarkriställchen des Verwachungskonglomerates für die gegebenen Bedingungen (s. S. 218) möglichst regelmäßig gegeneinander orientiert sein werden. Dabei könnte über einer bestimmten Grenze der Kristallgüte durch Orientierung der Elementarkristalle die mosaikartige Struktur röntgenographisch nicht mehr entdeckt werden.

3. Bei Erhöhung der Temperatur, besonders in der Nähe des Schmelzpunkts, wird der Unterschied zwischen der Ungesättigtheit der Ecken, der Kanten und der Oberflächen eines Kristalls kleiner sein, während der Übertragungsbereich der Störungen wegen der größeren Beweglichkeit der Atome sich verbreitern muß. Der Gang der Kurve *c* (Fig. 8 in meiner Aufstellung im Sonderheft) wird also in der Regel bei der Erhöhung der Temperatur sich der Kurve *a* nähern, d. h. das Minimum der Kurve *c* wird allmählich verschwinden. Es sind dabei 3 Möglichkeiten als Grenzfälle zu erwarten:

a) Schon unter der Schmelztemperatur verschwindet das Minimum der Kurve *c*. Unter diesen Bedingungen kann ein ideal gebauter Kristall thermodynamisch stabil sein.

b) Die Kurve *c* behält ihr Minimum auch über den Schmelzpunkt hinaus bis zu einer bestimmten Temperatur bei. Unter diesen Bedingungen werden mesomorphe Gebilde entstehen. In diesem Falle ist sehr wahrscheinlich, daß die isotrope intermediäre Flüssigkeit aus den verschiedenen deformierten Molekülen entsteht im Gegensatz zu den Molekülen, die die Oberfläche der flüssigen Kristalle bedecken und auf die Stabilität derselben Einfluß ausüben.

c) Unter Umständen können bestimmte Stoffe vielleicht nur ideal gebaute Schichten oder Fäden als stabile Systeme bilden.

4. Nach dem soeben Gesagten ist es also nicht ausgeschlossen, daß die von R. untersuchten künstlichen, »reinen« *NaCl*-Kristalle (nach der Methode von Kyropoulos dargestellt) unter der Temperatur ihrer Entstehung ideal gebaut und stabil sind. Offen bleibt aber die Frage, ob diese ideal gebauten reinen *NaCl*-Kristalle von R., falls sie es wirklich sind (siehe oben 3a), in gewöhnlicher Temperatur noch stabil bleiben oder schon für sich bzw. bei entsprechenden Verunreinigungen irreversibel dispergieren könnten. Nach dem in Abschnitt I und soeben in diesem Abschnitt Gesagten müssen die dispergierten reinen oder entsprechend verunreinigten *NaCl*-Kristalle an freier Energie ärmer sein.

IV. Die Dimensionen der Elementarkriställchen der Verwachungskonglomerate. Die Werte für die obere Grenze der nach verschiedenen Methoden bestimmten Dimensionen der Elementarkriställchen eines aus der Schmelze gebildeten Makrokristalls stehen in Übereinstimmung miteinander und sind von ein und derselben Größenordnung mit den Dimensionen der Elementarbausteine der Minerale. Das erkennt man aus den in Tabelle I angegebenen Ergebnissen, in welcher auch die Dimensionen der Blockchen einiger anderer dispergierter Systeme angegeben sind, für welche anzunehmen ist, daß sie dem Gleichgewicht nahe stehen.



Tabelle I.

Die Methode der Untersuchung bzw. des Nachweises	Forscher	System	Art u. Weise d. Darstellung	Ordnung der Dimensionen
1. Röntgenographisch	Darwin, Mark.	$NaCl$ , $CaCO_3$ , Diamant, $CaF_2$	natürlich	$10^{-4}$ cm
2. Mikrophotographisch	Zwicky	$Cu$	aus Schmelze	$10^{-4}$ cm
3. Plastizität	Taylor	$NaCl$	natürlich	$10^{-4}$ cm
		$Zn$ , $Cd$ , $Fe$ , $Bi$ , $Cu$	aus Schmelze	$10^{-4}$ cm
4. Plötzliche Erniedrigung des elektr. Widerstandes	Goetz	$Ag$	aus Dämpfen	$250 \mu\mu$
5. Plötzliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit Kristall-Gas	Tammann	$Ag \cdot H_2S$ , $SnS_2 \cdot O_2$ , $Cu \cdot O_2$ , $Cu \cdot N_2O$ , $PbS \cdot O_2$ , $Sb_2S_3 \cdot O_2$ , $Fe_2P \cdot O_2$ , $Cu_3P \cdot O_2$ , $Co_2As_3 \cdot O_2$ usw.	aus Kristall und Gas, oder aus Kristall und Lösung	$300 \mu\mu$
6. Mikroskopische Beobachtung der Dicke der Kristallplättchen	Balarew	$PbI_2$	aus wässriger Lösung bei freier Difusion	$300 \mu\mu$
7. Beginn der Vergrößerung der Festigkeit	Jenckel	$NaCl$	natürlich	$10^{-4}$ cm
8. Unterbrechung des Kristallwachstums	Straumannis	$Zn$ , $Cd$	aus Dämpfen	$800 \mu\mu$
9. Die kritische Größe des metallelektrischen Volumeneffekts	Vaidyanthanthan-Rao	$Bi$ Graphit	aus Schmelze natürlich	$10^{-4}$ cm $10^{-4}$ cm
10. Die Größe $2c$	Griffith	Glas, Quarzglas	aus Schmelze	$10^{-4}$ cm
11. —	Ornstein	Schwärme	aus Schmelze	$10^{-4}$ cm
12. Orientierende Kraft auf Schwärme	Ornstein			$10^{-3}$ cm

Die Größenordnung der in Frage kommenden Dimensionen (um  $10^{-4}$  cm) ist also größer als diejenige der im Laboratorium unter den gewöhnlichen Bedingungen des Ausfällens aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Systeme, welche um  $10^{-5}$  cm, selten und nur kurze Zeit vielleicht bei  $10^{-6}$  cm liegt.

Die in beiden Fällen verschiedene Entfernung vom Gleichgewicht kann von meinem Standpunkt aus erklärt werden. Das Aufwachsen der Elementarkriställchen findet aus einer wässrigen Lösung einerseits durch die mit einer Hydrathülle umgebenen, geschützten Ionen bzw. Moleküle statt, ferner müssen sich diese auf einer ebenfalls mit einer Hydrathülle bedeckten, also gleicherweise geschützten Oberfläche anlagern, während beim Erstarren einer Schmelze die Oberflächen der aufwachsenden Kriställchen bzw. des verwachsenden Konglomerats nur mit Adsorptionsschichten eigener Ionen

bzw. Moleküle oder Atome bedeckt sind. Im ersteren Falle ist zu erwarten, daß das Unterbrechen des Aufwachsens der Kriställchen früher, d. h. bei kleineren Dimensionen, stattfinden wird. Bei dem extrem langsamen Aufwachsen der Minerale aus einer wässrigen Lösung, sowie der Kristalle aus einer Schmelze haben wir Bedingungen, unter welchen das System näher an das Gleichgewicht herankommt.

Die Tatsache, daß die in Tabelle I für so verschiedene Stoffe nach 12 verschiedenen Methoden bestimmten Dimensionen von ein und derselben Größenordnung sind, stellt eine neue Stütze meiner in Abschnitt I aufgestellten Behauptung dar, indem die Ergebnisse der Tabelle I zeigen, daß im Gebiet dieser Dimensionen eine allgemeine Veränderung im Verhalten aller festen Stoffe erfolgt.

Bei der Betrachtung der Frage über die Dimensionen der Bausteine eines Kristalls muß man in Betracht ziehen,

daß das Gleichgewicht von einem im Laboratorium aus wässriger Lösung dargestellten Verwachsungskonglomerates langsam erreicht wird. Dafür sprechen besonders die Ergebnisse meiner kürzlich erschienenen Arbeiten über den dispersen Bau der Realkristalle, die Temperatur des Beginns der Grauglut<sup>1)</sup> und überdies die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten<sup>2)</sup>;

daß die Dimensionen der Bausteine eines Verwachsungskonglomerats einerseits von der Art seiner Verunreinigung, andererseits von der Stufe der Orientierung derselben abhängen werden. Die Dimensionen der freien in der Mutterlauge schwimmenden Kriställchen müssen kleiner als  $10^{-4}$  cm sein.

V. Die von Goetz beobachteten Tatsachen stützen die Annahme, daß zwischen den aus einer wässrigen Lösung und den aus einer Schmelze abgeschiedenen Kristallen eine Analogie und keine prinzipiellen Unterschiede bestehen.

a) Ich habe festgestellt, daß das unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Verunreinigungen, Geschwindigkeit des Ausfällens usw.) gefällte  $BaSO_4$  eine bestimmte »Anordnung« der Elementarkriställchen besitzt und deshalb die entstehenden Makroteilchen einen für die jeweiligen Bedingungen bestimmten Habitus besitzen. A. Goetz beobachtet, daß aus der Schmelze einer bestimmten Probe eines Metalls — also eines Stückes von bestimmter Verunreinigung — bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren Verwachsungen mit ein und derselben »Orientierung«, d. h. mit individuellen, makroskopischen Eigenschaften entstehen.

b) Wie sich beim Auflösen aller aus einer wässrigen Lösung dargestellten Salzkristalle tausende Submikronen bilden (Traube, Balarew), so können auch beim Schmelzen manche der Elementarblöckchen und Konglomerate aus solchen frei bestehen bleiben und über der Schmelztemperatur existieren (W. L. Webster, P. Othmer).

c) Wie bei Verdünnung einer Lösung alle Submikronen verschwinden, so verschwinden auch bei Erhöhung der Temperatur die Gruppen von Metallatomen in der Schmelze (W. L. Webster).

1) Balarew, D., u. Karabaschew, Kolloid-Z. 68 (1934) 261.

2) Balarew, D., Kolloid-Z. 68 (1934) 266.

d) Wie z. B. die Auflösungswärme bei einer submikronischen Auflösung erst allmählich erreicht wird, so verschwindet auch beim Schmelzen diskontinuierlich die für die Bikristalle eigentümliche Thermokraft bzw. geht dieselbe diskontinuierlich in die für den flüssigen Zustand charakteristische über (A. Soroos).

e) Die aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Salzkristalle bzw. Kristallkonglomerate altern beim Stehenlassen (siehe S. 180). Nach dem Erstarren einer Schmelze beobachtet man analog Kontraktionserscheinungen. Der Prozeß des »Alterns« wird in beiden Fällen durch eine Vergrößerung der Dimensionen der Elementarblöckchen, eine Umorientierung derselben zueinander und einer damit verbundenen Änderung der Bindungen bedingt. Alle diese Veränderungen bringen das System dem Gleichgewicht näher.

VI. Weiteres über die Festigkeit. Die Spaltebene der Realkristalle. Die Abhängigkeit der theoretischen Festigkeit eines Realkristalls von seinem Aufbau als Verwachsungskonglomerat wird sehr kompliziert sein, da sie von der Größe der festen Bindungen und der Elementarblöckchen abhängt. Die allgemeine Festigkeit der Realkristalle wird in der Regel bedeutend niedriger sein als die für Idealkristalle errechnete. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Eigenfestigkeit der Bindungen bei Systemen von verschiedenem Bau und verschiedener »Zusammensetzung« im Vergleich zu jenen der Elementarkriställchen in manchen Fällen größer als die Festigkeit der letzteren sein wird. In solchen Fällen kann die Verminderung der allgemeinen theoretischen Festigkeit eines Makrokonglomerates wegen einer »Sekundärstruktur« durch die größere Festigkeit der Bindungen teilweise kompensiert werden und daher die beobachtete Festigkeit des Konglomerat-Makrokristalls sehr nahe bei der des Idealkristalls liegen (Joffé).

Durch die Verschiedenheit der »Festigkeit« der Blöckchen und jener der festen Bindungen und durch die verschiedene Anordnung der Elementarblöckchen und der festen Bindungen untereinander im Realkristall ergibt sich die Möglichkeit, manche Eigenschaften der Kristalle zu erklären, die vom klassischen Standpunkt unerklärbar sind, wie die Verschiedenheit von Spalt- und Schlagebenen z. B. bei Steinsalzkristallen, die Spaltebene des Flußspats, die von W. Berg beobachteten Eigenschaften usw.

VII. Das Wachstum des Realkristalls und die Vizinalflächen s. S. 248.

27. August 1934.

E. Orowan (Budapest): Balarew hat einen Versuch unternommen zur theoretischen Begründung einer Blockstruktur, die, ebenso wie die von Zwicky vorgeschlagene »Sekundärstruktur«, nicht durch ungünstige Entstehungsbedingungen des Kristalls verursacht wäre, sondern gegenüber dem Idealgitter einem Energieminimum entsprechen und damit einen stabilen Zustand darstellen sollte. — Mit Rücksicht auf die Aktualität dieser Fragen und auf die Zahl der diesbezüglichen Arbeiten von Balarew möge gezeigt werden, daß seine Annahmen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse unbegründet sind.

Der Gedankengang Balarews ist der folgende:

1. Der Dampfdruck (bzw. in einer Lösung der osmotische Druck) eines



Kristalls hängt entsprechend der Kelvin-Gibbsschen (bzw. der Ostwald-Freundlichschen) Beziehung von seiner Größe ab.

2. Balarew faßt diesen Effekt als eine Abhängigkeit des Dampfdruckes (bzw. osmotischen Druckes) von der »Krümmung« auf und fragt, wie dann die Flächen eines Kristalls (Krümmung = Null) mit den Kanten und Ecken (»Krümmung« sehr groß) in Gleichgewicht stehen können.

3. Zur Beantwortung dieser Frage nimmt er (ohne weitere Begründung) an, daß

a) die spez. Oberflächenenergie in der Nähe der Kanten und Ecken erhöht ist und

b) diese Erhöhung der Oberflächenenergie mit einer Herabsetzung des Dampfdruckes (bzw. osmotischen Druckes) verbunden ist, die den Kelvin-Gibbsschen Druckanstieg an den Kanten und Ecken genau kompensiert.

4. Er schließt nun, daß auch der Kelvin-Gibbssche Dampfdruckanstieg kleiner Kristalle auf diese Weise kompensiert sein muß; kleine Kristalle sollen also in Wirklichkeit gar keine Dampfdruckerhöhung zeigen. Er nimmt sogar an (ohne jede Begründung), daß es bei kleinen Kristallen im allgemeinen ein Größenintervall gibt, in dem eine Überkompensation des Kelvin-Gibbsschen Dampfdruckanstieges (bzw. des Ostwald-Freundlichschen Anstieges des osmotischen Druckes) stattfindet, so daß der Dampfdruck hier niedriger wird als derjenige eines unendlich großen Kristalls. Danach sollen Kristalle einer bestimmten Größe (nach Balarew soll es sich um die Größenordnung der Kolloidteilchen handeln) sowohl kleineren als auch größeren Kristallen gegenüber thermodynamisch stabil sein.

5. Schließlich nimmt Balarew an, daß größere Kristalle spontan eine Blockstruktur annehmen, wobei die Blockgröße gleich der Größe des stabilen Kristalls wird.

Bei der Diskussion dieser Schlüsse muß man vor allem darauf hinweisen, daß das Problem des Gleichgewichts an einem Kristall in der Kristallwachstumstheorie von Kossel, Stranski und Volmer eine sehr einfache und offenbar endgültige Lösung gefunden hat<sup>1)</sup>. Diese Lösung beruht auf folgendem. Wohl ist die Abtrennungsarbeit eines Teilchens aus der Mitte einer vollendeten Netzebene größer als die eines am Rande dieser Netzebene (an einer Kante) liegenden; in diesem Sinne könnte man tatsächlich sagen, die Kante habe einen »höheren Dampfdruck« als die Flächenmitte. Trotzdem kann aber in der Flächenmitte keine Anlagerung zuungunsten der Kante stattfinden, weil die von der Kante stammenden Teilchen sich nicht in die vollbesetzte Netzebene einlagern, sondern nur auf sie ansetzen können. Die Abtrennungsarbeit eines auf eine volle Netzebene aufgesetzten Teilchens ist aber noch viel kleiner als diejenige eines in eine Kante eingebauten. Fläche und Kante stehen also in Gleichgewicht miteinander und der »erhöhte Dampfdruck der Kante« äußert sich nur darin, daß ein in ihr liegendes Teilchen seinen Platz häufiger verlassen wird als ein in die Flächenmitte einge-

1) Vgl. z. B. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 100, 114, 312, 317.



bautes; es werden im Zeitmittel verhältnismäßig mehr Plätze an der Kante unbesetzt sein, als in der Flächenmitte.

Es liegt also kein Grund vor, für die Erklärung des Gleichgewichts am Kristall zu einem *deus ex machina* zu greifen, wie ihn die unmotivierten und unseren jetzigen Kenntnissen vom Kristallbau widersprechende Annahme einer durch die Erhöhung der spez. Oberflächenenergie hervorgerufenen Erniedrigung des Dampfdruckes in der Umgebung der Kanten darstellt. Noch weniger begründet ist die Folgerung, daß kleine Kristalle größeren gegenüber stabil sein könnten; entspringt sie doch allein einer seiner ursprünglichen Bestimmung widersprechenden Annahme über jenen *deus ex machina*! Aber selbst wenn bei einer bestimmten Teilchengröße wirklich ein Dampfdruckminimum existieren könnte, wäre es unbegründet, eine Mosaikbildung in größeren Kristallen zu erwarten; der Kristall würde einfach in Körner von den stabilen Abmessungen zerfallen.

Die von Balarew angenommene Gegenläufigkeit von spez. Oberflächenenergie und Dampfdruck existiert übrigens nur unter bestimmten speziellen Vergleichsbedingungen; betrachtet man verschiedene Flächen eines und desselben Kristalls, so werden größeren spez. Oberflächenenergien höhere Dampfdrucke entsprechen. (Nebenbei: spez. Oberflächenenergie und Oberflächenspannung dürfen bei Kristallen nicht, wie Balarew es tut, verwechselt werden; sie sind hier ganz verschiedene Größen, die entgegengesetztes Vorzeichen haben können<sup>1)</sup>).

Zu einer weiteren Behauptung Balarews bezüglich der angeblich nicht stöchiometrischen Zusammensetzung verunreinigter Kristalle muß bemerkt werden, daß wegen des Satzes von der Erhaltung der elektrischen Ladung ein Ion nicht »bis zum Verschwinden seiner elektrischen Ladung deformiert« werden kann. Es ist naheliegender, die berichtete Unstimmigkeit als Analysenfehler zu deuten.

22. März 1935.

D. Balarew (Sofia): Nach E. Orowan sind sowohl die Frage des Kristallwachstums als auch das Problem des Gleichgewichtes eines Kristalls mit seiner Umgebung so weit entwickelt, daß kein Grund vorliegt, dieselben von einem neuen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Ich finde dagegen, daß die Methodik der bisherigen Bearbeitung dieser Fragen unvollkommen ist. Bei den bisherigen Arbeiten, welche die beiden Fragen behandeln, geht man nicht von einem unter realen Bedingungen wachsenden (oder sich auflösenden), polar oder apolar gebauten Kristall aus, sondern man idealisiert (um eine Berechnung auf diesem Gebiete überhaupt zu ermöglichen) den verfolgten Prozeß so weit, daß die Ergebnisse der dabei ausgeführten Berechnungen ziemlich unsicher sind.

Die Voraussetzungen aller bisherigen Berechnungen im Zusammenhang mit den beiden obigen Fragen habe ich an anderer Stelle zusammengestellt<sup>2)</sup>. Hier möchte ich nur auf eine dieser Idealisierungen als Beispiel hinweisen:

1) Vgl. Z. Physik 79 (1932) 579—581.

2) Balarew, D., Kolloid-Beih. 37 (1932) 208.

Man nimmt an, daß fast kein Unterschied zwischen den Ionen an der Oberfläche und jenen im Innern besteht, während ein solcher in kleinerem oder größerem Ausmaße unbedingt vorhanden sein wird, und was in diesem Falle wichtig ist: es wird dieser Unterschied größer sein zwischen Ionen der Kanten und noch größer zwischen denen der Ecken und jenen im Innern. Hauptsächlich dank dieser Idealisierung erhält man für die Abtrennungsarbeit der angelagerten zweiiionigen Moleküle negative Werte (s. Tab. I), also ein Ergebnis, das im Widerspruch steht mit der Grundlage, auf welcher die Theorie der Elementarprozesse aufgebaut ist. Dabei ist zu unterstreichen

a) daß die in Betracht kommenden, negativen Abtrennungsarbeiten (Tab. I, Lage 14, 15 und 16) von derselben Größenordnung sind wie diejenige der angelagerten Ionen (Lage 11, 12 und 13), auf welche letztere Kossel seine Vorstellung von dem Mechanismus der Realisierung des Gleichgewichts zwischen dem *NaCl*-Kristall und seiner Umgebung aufgebaut hat;

b) daß man verschiedene Veränderungsreihen der Abtrennungsarbeit für die Flächen, Kanten und Ecken erhält in Abhängigkeit davon, ob man den Kristall aus Ionen oder aus Molekülen (zweiatomigen) aufwachsen bzw. in solche sich auflösen läßt (s. Tab. I).

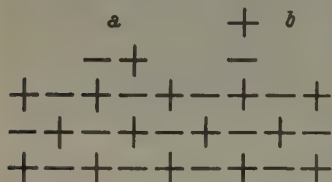


Fig. 1.

c) Die Anlagerung bei Lage *a* (Fig. 1 — Lagen 14, 15, 16 der Tabelle I) wird überhaupt nicht stattfinden können, da es bereits ohne jede genauere Berechnung klar ist, daß die Abtrennungsarbeit für zweiiionige Moleküle für die Lage *b* (Fig. 1) größer als für die Lage *a* sein wird.

Tabelle I (J. N. Stranski).

					Abtrennungsarbeit	
					Lage für Ionen	für Moleküle
Abtrennung von einer ganzen	Fläche	1	3,039		1,746	
» » » »	Kante	2	2,928		1,524	
» » » »	Ecke	3	2,498		1,351	
Angelagert an eine ganze	Fläche	11	0,061		0,709	
» » » »	Kante	12	0,113		0,650	
» » » »	Ecke	13	0,429		0,536	
» » » »	Fläche	14	2,002		— 0,328	
» » » »	Kante	15	2,054		— 0,224	
» » » »	Ecke	16	1,900		— 0,063	

(Die Lagen 11, 12 und 13 beziehen sich auf eine Gasphase aus freien Ionen; 14, 15 und 16 auf eine Gasphase aus zweiiionigen Molekülen.)

Darum habe ich eine Methodik vorgeschlagen, bei der an erster Stelle das Verhalten der alten Kristalle bzw. der extrem langsam gewachsenen Minerale steht (s. S. 166).

Auf andere Erwiderungen von E. Orowan möchte ich zwecks vollständiger Beleuchtung der von ihm aufgeworfenen Fragen kurz Folgendes sagen:

1. Nirgends in meinen Arbeiten spreche ich über die genaue Kompensation der Dampfspannung an den Kanten und Ecken nach der Thomson-

Gibbsschen Gleichung durch die erhöhte Oberflächenspannung in ihrer Umgebung. So z. B. »Ein Stoff muß also in derjenigen Form kristallisieren, bei der eine solche Unhomogenität der Oberfläche dieser Kristallform — durch verschiedene Deformation der Ionen (Atome, Moleküle) verschiedene Veränderungen des Gitters, verschiedene Adsorption an den entsprechenden Stellen des Kristalls usw. — noch entstehen würde, daß bei dieser Unhomogenität bzw. Oberflächenveränderungen der Kristall und seine Umgebung unter den vorliegenden Bedingungen ( $t$ ,  $p$ , Umgebung) noch im Gleichgewicht stehen können« (Kolloid-Beih. 33, (1932) 288).

2. In der Tat bleibt die Dampfspannung eines Kriställchens nicht konstant (d. h. ohne Dampfspannungserhöhung). Bei Verminderung der Dimensionen des Kriställchens unter eine bestimmte Grenze beginnt vielmehr die Spannung zu steigen, da von bestimmten kleinen Dimensionen an die Kleinheit der Masse des Kriställchens auf den Wert von  $\sigma$  meßbaren Einfluß auszuüben beginnt (analog wie bei den Flüssigkeiten: bei genügend kleinen Tropfen fällt im Gebiet der Einwirkungssphäre der Molekularkräfte die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten), wie das im Gang der Kurve  $b$  der Fig. 8 meiner Arbeit im Sonderheft sich ausdrückt.

3. Tatsächlich zerfällt nach meiner Auffassung im allgemeinen ein ideal gebauter Kristall in Kriställchen der Ordnung kolloidaler Dimensionen, aber wie ich das vielmals gesagt habe, dabei entsteht kein Kristallpulver, sondern ein Realkristallsystem — ein Verwachsungskonglomerat, in dem wir Elementarkriställchen und feste Bindungen haben.

4. Bei meiner Betrachtungsweise des Problems des Aufwachsens und des Gleichgewichts benutze ich nirgends die spezifische Oberflächenenergie, da die Werte der spezifischen Oberflächenenergie nichts über die Frage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen dem Kristall und seiner Umgebung (z. B. Dämpfen) aussagen können. Dies um so weniger, als man wegen der Übertragung<sup>1)</sup> und Inhomogenität der Realkristalloberflächen (Oberflächen, die nicht idealisiert sind wie diejenigen, auf die sich die spezifische Oberflächenenergie bezieht) nicht voraussehen kann, in welcher Richtung sich die spezifische Oberflächenenergie der verschiedenen Teile einer Oberfläche, z. B. die Umgebung der Ecken, in bezug auf die Oberflächenspannung verändern wird.

Ich nehme immer und nichts weiter an, als daß der größeren Oberflächenspannung an einer Stelle ein und desselben Kristalls eine kleinere Dampfspannung entspricht und daß die Flächen einer unter gegebenen Bedingungen stabilen Kristallform im allgemeinen eine größere Oberflächenspannung besitzen als die Flächen der metastabilen Kristallformen.

Schließlich muß ich noch erwähnen, daß E. Orowan meinen wichtigsten experimentellen Befund, durch den ich das thermodynamische Gleichgewicht eines mosaikartig gebauten Realkristallsystems begründen konnte (in einer von der Zwicky'schen Theorie grundverschiedenen Weise), nämlich die Übertragung bestimmter Oberflächenveränderungen in das Innere der Realkristallsysteme<sup>1)</sup> (vielleicht mittels der glasähnlich gebauten äußeren und inneren Oberflächen und festen Bindungen) nicht berücksichtigt hat.

1) Balarew, D., Z. physik. Chem. (B) 80 (1935) 152.



5. Durch spezielle Untersuchungen (Z. analyt. Ch. 102 (1935) 241) konnte ich beweisen, daß die von mir sicher festgestellten Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung der  $BaSO_4$ - und  $NH_4Cl$ -Kristallsysteme durch eine innere Adsorption entsprechender Basen oder Säuren bzw. OH- oder H-reicheren Adsorptionsschichten bestimmt werden. Meine Annahme der Existenz »vollkommen deformierter Ionen« war tatsächlich eine gezwungene, die im Lichte meiner neuen Ergebnisse berichtigt werden muß.

### Discussion to the article: A. H. Jay, The Thermal Expansion of Silver, Quartz and Bismuth by X-Ray Measurements.

A. Goetz (Pasadena): The following results (partly in the press) obtained in our laboratory since the first publication<sup>1)</sup> may clarify certain discrepancies stated in Mr. Jay's paper.

The integral (macroscopic) expansion of *Bi* crystals in found to be affected greatly by traces of impurities: discontinuities of the expansion coefficient can be found in the region of the eutectic melting point, even with concentrations ( $N < 0.1\%$  at) of the admixture far below the solubility limit (*Bi-Pb*  $\sim 125^\circ\text{C}$ ; *Bi-Sn*  $\sim 135^\circ\text{C}$ )<sup>2)</sup> as well as for small percentages of the insoluble admixture *Ag* which forms, however, a eutectic with the melting point at  $260^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup>. Furthermore, it could be proved<sup>4)</sup> that the decline of the integral expansion coefficient  $10\text{--}30^\circ$  before melting disappears within the margin of error ( $1\text{--}2^\circ$ ) if the metal is purified by repeated recrystallization. Hence the anomaly of the coefficient (as far as large temperature intervals are concerned) must be ascribed entirely to the presence of foreign atoms in the crystal.

Concerning the lattice expansion as measured by X-rays, it may first be mentioned that in our observations the expansion parallel to [111] was measured, i. e., normal to the layer structure of the *Bi* crystal whereas Jay measured normal to [111], i. e., in the plane of the laminae. It seems thus more likely to expect a discrepancy between the integral and the lattice expansion in the former observations. In no case have we been able to find a reflection of the mentioned eutectic anomalies of the integral expansion coefficient with the X-ray measurements. However, with improved technique, we find a closer agreement of the two coefficients parallel to [111] than in the previous work<sup>1)</sup>, especially for very pure crystals, although the lattice expansion has a tendency to be larger, whereas no indication, even in alloyed crystals, of a decline near the melting point could be found. These results are in good agreement with our hypothesis of decrystallization, since from it one should expect a large effect of the temperature upon the increase of the "amorphous volume" of the crystal, i. e., the regions in which the lattice is deformed to such an extent that it does not contribute

1) Goetz, A., and Hergenrother, R. C., Physic. Rev. 40 (1932) 137, 643.

2) Goetz, A., Buchta, J. W., and Ho, T. L., Physic. Rev. in press, 1934.

3) Goetz, A., and Focke, A. B., Physic. Rev. 45 (1934) 470.

4) Buchta, J. W., and Goetz, A., Physic. Rev. in press, 1934.



to the diffraction pattern of the X-rays. The measurements of Mr. Jay together with our recent findings point thus towards the much more probable assumption that the rate of decrystallization for very pure crystals is much smaller than originally assumed and that it is restricted to the immediate neighborhood of the melting point, to the region of the rapid decline of the elasticity limit and the increase of the specific heat. The presence of soluble admixtures even in very small concentrations amplifies this effect as well as the temperature interval in which the decrystallization takes place. The remaining discrepancy rests with our conclusion that the part of the crystal lattice capable of diffraction is in no case affected.

### Diskussion zum Artikel:

#### A. Goetz, Gruppen-Pänomene in Metallkristallen.

A. H. Jay (Stockbridge. Nr. Sheffield): In contributing to the discussion I shall refer only to experiments on the thermal expansion of substances. It seems unfortunate that so much has, of necessity, been based on the experiments of Goetz and Hergenrother<sup>1)</sup> on the thermal expansion of bismuth, when a critical examination of their work shows failings of experimental technique and inconsistencies. The latter is illustrated in the expression for the coefficient of thermal expansion where the values given demand an accuracy of lattice spacing exceeding 1 part in 100.000 and yet errors in spacing of 0.01% from a smooth curve drawn through the experimental points are allowed. When it is seen that an error of 0.01% allows for the departure of their chosen expansion curve from that found by optical measurements it is clear that one cannot say that any differences in the coefficient of expansion are shown by their results from those of optical measurements. Further, examination of their intensity curves, e. g., see ref. p. 648, shows 2 peaks for the Bismuth (555)  $Mo K\alpha$  with an angular separation of 6 minutes in  $2\theta$ . Now calculation gives a separation of over 20 minutes in  $2\theta$  for the  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  lines for the radiation  $Mo K\alpha_1\alpha_2$ , used in the experiments.

Therefore the twin peaks cannot be those of  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ , and we must suppose that the bismuth crystal was twinned. Changes of grain size and orientation of crystal fragments with temperature, especially near the melting point, are well known, and it is therefore not justifiable to choose a position of maximum intensity of such peaks for measurements in experiments of this nature where accuracy of spectra position is absolutely essential.

The method, that of the writer's, of using a rotating powder specimen and concentrating on the high angle reflections, where the doublets are clearly resolved, is far superior. The accuracy of the measurements carried out by the writer on silver, quartz and bismuth are of the order of 1 part in 80.000 to 1 in 30.000 in lattice spacing and  $2^\circ C$  in temperature. The conclusion reached from these researches is that for silver, quartz and bismuth the lattice expansion is the same as the optical expansion.

1) Goetz, A. and Hergenrother, R. C., Physic. Rev. 40 (1932) 643.

To repeat, before differences in the coefficient of thermal expansion by X-rays and optical methods can be claimed the experimental errors must be considerably less than the differences observed. At the present time there is no definite evidence of a difference in the coefficient of thermal expansion for silver, quartz and bismuth by X-rays and optical methods.

14. August 1934.

### Discussion to the article:

#### G. I. Taylor, A Theory of the Plasticity of Crystals.

E. Orowan (Budapest): Bisher sahen sich die meisten Autoren genötigt, in der Theorie der Kristallplastizität zwei verschiedene Arten von Gitterfehlern anzunehmen:

1. Entfestigende Fehler, wie z. B. Griffithsche Risse oder »Versetzungen« (»dislocation« von Taylor; vgl. auch M. Polanyi)<sup>1)</sup>, zur Erklärung des unerwartet niedrigen Wertes der technischen Schubfestigkeit.

2. Verfestigende Fehler, etwa eine Aufrauung und Abbröckelung der Gleitebenenränder, die, im Laufe des Gleitvorganges entstanden, zwischen den gleitenden Kristallteilen eine Art Reibung erzeugen und auf diese Weise die Verfestigung hervorrufen würden.

In Taylors Arbeit ist nun der Hinweis enthalten, daß man möglicherweise mit nur einer Art von Kristallfehlern auskommen könnte, nämlich mit den entfestigenden Fehlern allein. (Im Verlauf seiner Untersuchung führt er zwar wieder verfestigende Fehler ein; diese spielen jedoch eine sekundäre Rolle, und die Notwendigkeit ihrer Einführung ließe sich, wie unten gezeigt werden soll, unter Beibehaltung des Grundgedankens vermeiden.) Taylor zeigt, daß die entfestigende Wirkung der Versetzungen abnimmt, wenn sie in größerer Dichte vorhanden sind; seine Theorie der Verfestigung beruht auf der Annahme, daß anfangs nur eine kleine Zahl von Versetzungen anwesend sind, die aber ihre entfestigende Wirkung ungehindert entfalten können; im Laufe der Gleitung wächst dann ihre Zahl, und wegen ihrer gegenseitigen Behinderung nimmt gleichzeitig die Schubfestigkeit zu.

Taylors Rechnungen beziehen sich auf ein zweidimensionales Gittermodell. Er nimmt an, daß (oberhalb einer bestimmten Temperatur) eine vereinzelte Versetzung sich schon unter dem Einfluß der geringsten Schubspannung in Bewegung setzt, und er berechnet die Schubfestigkeit eines mit gleichmäßig verteilten Versetzungen durchsetzten Kristalls zu

$$S = a \cdot \lambda \cdot \sqrt{N}; \quad (1)$$

hier ist  $N$  die Zahl der Versetzungspaare je  $\text{cm}^2$ ,  $a$  eine Konstante und  $\lambda$  der Gleitbetrag der Versetzung.

Der zweite Schritt der Taylorschen Theorie besteht nun darin, eine Beziehung zwischen der Abgleitung  $s$  und der Versetzungsdichte  $N$  aufzustellen; aus dieser Beziehung und aus (1) läßt sich dann durch Elimination von  $N$  ein Zusammenhang zwischen  $s$  und  $S$ , also die Gleichung der »Verfestigungskurve« aufstellen, was das Ziel der Theorie ist.

<sup>1)</sup> Z. Physik 89 (1934) 660.

Offenbar existiert nun a priori kein Zusammenhang zwischen  $s$  und  $N$ ; die Abgleitung  $s$  kann ja jeden möglichen Wert besitzen, ohne daß eine Versetzung im Kristall vorhanden zu sein braucht. Andererseits kann man sich auch einen Kristall vorstellen, in dem trotz fehlender makroskopischer Deformation eine große Anzahl von Versetzungen vorhanden sind.

Um zu einer Beziehung zwischen  $s$  und  $N$  zu kommen, macht Taylor die Annahme, daß die Versetzungen im Kristall nur eine begrenzte Strecke vom mittleren Betrag  $L$  zurücklegen können. Würde eine Versetzung vom Gleitbetrag  $\lambda$  längs einer Gleitebene den ganzen Kristall durchqueren, so käme dadurch eine Verschiebung der beiden Kristallhälften um  $\lambda$  zustande. Legt die Versetzung aber nur die Strecke  $L$  zurück, so entsteht dabei die mittlere Verschiebung

$$\lambda \cdot L/D$$

der beiden Kristallhälften, wo  $D$  den längs der Gleitebene gemessenen Durchmesser bedeutet; derselbe Effekt wird hervorgerufen, wenn ein Versetzungspaar (zwei Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens) um die Strecke  $L$  auseinandergezogen wird. Betrachten wir ein Gleitebenenpaket von der Dicke 1, so sind darin bei der Versetzungsdichte  $N$  (je  $\text{cm}^2$ )  $D \cdot N$  Versetzungspaare enthalten; hat jedes den Beitrag  $\lambda \cdot L/D$  zur Relativverschiebung der beiden Begrenzungsebenen des Paketes geliefert, so ist die gesamte Verschiebung, d. h. die Abgleitung,

$$s = N \cdot \lambda \cdot L. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich die Verfestigungsgleichung

$$S/\sqrt{s} = a \cdot \sqrt{\lambda/L}. \quad (3)$$

Da in einem fehlerfreien Kristall Versetzungen sich beliebig weit fortbewegen können, ist die Einführung der begrenzten freien Weglänge  $L$  gleichbedeutend mit der Annahme irgendwelcher Kristallfehler, die die weitere Fortbewegung der Versetzungen verhindern. Taylor hat insbesondere an eine Art Mosaikstruktur gedacht; der Kristall soll in Blöcke aufgeteilt sein durch Ebenen, die für Versetzungen undurchlässig sind.

Dieser Weg zur Gewinnung eines Zusammenhanges zwischen Abgleitung  $s$  und Versetzungsdichte  $N$  hat nun folgende Nachteile.

Vor allem beruht die Herleitung der Gl. (2) und (3) wesentlich auf der Annahme einer Fehlstruktur; nun stellt aber nach den neuesten Ergebnissen keine der beobachteten Überstrukturen eine wesentliche, konstitutionelle Kristalleigenschaft dar; sie sind vielmehr weitgehend akzidentelle Eigenschaften, die oft fehlen (für die röntgenographische Mosaikstruktur ist das kürzlich von Ewald und Renninger gezeigt worden; vgl. den Vortrag von Ewald a. d. Internat. Conf. on Physics, London 1934, sowie den Sonderheftbeitrag von M. Renninger<sup>1)</sup>). Wäre also die Verfestigung durch eine Fehlstruktur des Kristalls hervorgerufen, entsprechend der Taylorschen Annahme, so müßte man je nach dem Kristallindividuum größenordnungsmäßige Verschiedenheiten der Verfestigungsfähigkeit erwarten, wie sie bei weitem nicht beobachtet worden sind.

1) Z. Kristallogr. 89 (1934) 344.



Ferner kann man, wenn man den Gleitvorgang als Resultierende aus zahlreichen voneinander unabhängig verlaufenden gleichmäßig im Kristall verteilten Versetzungsverschiebungen auffaßt, nicht verstehen, warum er in Wirklichkeit längs dünner durchgehender Gleitebenenbündel lokalisiert ist, wie es das Auftreten von Translationsstreifungen zeigt. Mit der Bildung von Gleitpaketen, zwischen denen der größte Teil der Gleitung erfolgt, wäre Gl. (3) an sich schon unvereinbar; nach ihr wäre nämlich die Schubfestigkeit eine monoton zunehmende Funktion der Abgleitung, was eine homogene Verteilung der Abgleitung längs des Kristallstabes verlangen würde.

Ebenso wie die in der Gleitpaketbildung ausgedrückte räumliche Labilität des Gleitvorganges, kann man auch seine in der sprunghaften Dehnung offenbarte zeitliche Labilität auf Grund der Formel (3) nicht verstehen. Gegen (3) spricht auch, daß die Verfestigungskurve einscharig gleitender Kristalle (wie *Zn*, *Cd*), bei denen die Eigenschaften des Gleitvorganges besonders rein erscheinen sollten, keine Parabel ist, sondern annähernd eine Gerade; ob und wie weit der parabelähnliche Anfangsteil eine Realität besitzt, läßt sich heute noch nicht sagen<sup>1)</sup>.

Mit Rücksicht auf diese Schwierigkeiten soll darauf hingewiesen werden, daß man die zu den Gleichungen (2) und (3) führende Mosaikannahme auf dem Boden des in (1) ausgedrückten Grundgedankens der Taylorschen Theorie durch eine geeignetere Vorstellung ersetzen kann, die die erwähnten Schwierigkeiten vermeidet<sup>2)</sup>. Sie besteht darin, daß man, anstatt die Abgleitung aus Beiträgen aller im Kristall vorhandenen Versetzungen zusammengesetzt zu denken, in der Vermehrung der Versetzungen nur eine Begleiterscheinung des Gleitvorganges erblickt. Da ein Gleitvorgang sich nie auf eine einzige Gleitebene beschränkt, sondern auch die Nachbar-ebenen »ansteckt«<sup>3)</sup>, müssen während der Verformung neue Versetzungen entstanden sein, sogar außer denjenigen, die von der anstoßenden Kerb-stelle aus in den Kristall geschickt werden. Wir können also *N* ansehen als eine vom Material abhängige Funktion der Abgleitung *s*, ihrer zeitlichen Ableitung *ds/dt* und der Temperatur *T*:

$$N = f(s, ds/dt, T). \quad (4)$$

Diese (theoretisch vorerst unzugängliche) Beziehung muß also an die Stelle von (2) treten.

Der Verzicht auf die einfache und konkrete quantitative Aussage der Gl. (2) und (3) ist nur scheinbar; in diesen Gleichungen kommt nämlich erstens die empirisch zu bestimmende, theoretisch unzugängliche Material- und Temperaturfunktion *L* vor, die zur größenordnungsmäßigen Anpassung

1) Z. Physik 89 (1934) 630—631.

2) Schreiber dieser Zeilen hat allerdings den Eindruck, daß die Verfestigung im wesentlichen doch durch »blockierendes« Fehler hervorgerufen sein und der Taylorsche Hinderungseffekt der Versetzungen erst in zweiter Linie eine Rolle spielen dürfte. Über Beobachtungen, die im Sinne dieser Ansicht sprechen vgl. die zusammenfassende Darstellung von H. J. Gough: Crystalline Structure in Relation to Failure of Metals; Edgar Marburg Lecture, Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia 1933.

3) Z. Physik 89 (1934) 640.



von (3) an die Erfahrung dient; zweitens schließt sich (3) selbst nach günstigster Verfügung über  $L$  nur mangelhaft an die Erfahrung an.

Als Anwendungsbeispiel für die vorgeschlagene Auffassung sei erwähnt, wie man die sprunghafte Dehnung mit ihrer Hilfe deuten könnte. Bei dieser Erscheinung zeigt der Kristall im belasteten Zustand längere Zeit hindurch keine Spur plastischer Dehnung; dann springt aber plötzlich, ohne nachweisbare äußere Ursache, ein Gleitvorgang an, der im allgemeinen mit einer beobachtbaren Beschleunigungsperiode beginnt, trotz gleichbleibender oder gar abnehmender Spannung. Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß anfangs nur eine geringe Zahl von Versetzungen vorhanden ist; während der Gleitung werden neue erzeugt, die, solange ihrer nicht allzuvielen da sind, die Zahl der gleitenden Stellen und damit die Gleitgeschwindigkeit erhöhen. Bei weiterer Zunahme von  $N$  tritt dann der Taylorsche Hinderungseffekt ein und der Sprungvorgang wird zum Stillstand gebracht.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß auch Gl. (4) einer wesentlichen Änderung bedarf. Sie stellt nämlich, so wie sie bei Taylor erscheint, einen »statischen« Zusammenhang dar, der zu einer statischen Verfestigungskurve führen würde (das war ja Ziel der Theorie). Nun konnte jüngst gezeigt werden, daß die Kristallplastizität nicht auf statischer Grundlage dargestellt werden kann, sondern »dynamischer« Natur ist; d. h., die wirkende Schubspannung bestimmt nicht unmittelbar die Abgleitung  $s$ , sondern ihren zeitlichen Differentialquotienten<sup>1)</sup>. Demzufolge muß Gl. (4) durch eine entsprechende Beziehung ersetzt werden, welche die Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit von der Versetzungsdichte  $N$  (und von der Schubspannung  $S$ ) angibt. W. G. Burgers und J. M. Burgers haben bereits eine solche Umgestaltung der Taylorsche Theorie auf dynamischer Grundlage ausgearbeitet<sup>2)</sup>.

22. März 1935.

### Diskussion zum Artikel:

#### A. Smekal, Zur Theorie der Realkristalle.

D. Balarew (Sofia): In meiner Zusammenstellung im Sonderheft habe ich das Verhältnis meiner Theorie über Bau und Wachstum der Kristalle gegenüber anderen Theorien kaum berührt; es sollen daher hier einige Nachträge folgen.

Nach meiner Theorie stellt jeder Realkristall ein Verwachsungskonglomerat dar. Meine Theorie hat daher als Grundlage den Gedanken Darwins, wonach die Realkristalle mosaikartig gebaut sind. Während aber Darwin diesen Gedanken nur ganz allgemein ausgesprochen hat, habe ich vom Realkristall, soweit dies bis jetzt möglich war, ein möglichst genaues Bild entworfen, wobei ich hervorhob:

1) Z. Physik 89 (1934) 614.

2) Burgers, W. G., und Burgers, J. M., Nature 135 (1935) 960; ferner: First Report on Viscosity and Plasticity (Verh. Kon. Akad. Amsterdam [I] 15 (1935) No. 3), Kap. V.

a) drei Arten als Grenzfälle von Verwachsungskonglomeraten, nämlich Makrokristalle, Skelette und amorphe Massen;

b) drei bedingt abgegrenzte Bestandteile aller Verwachsungskonglomerate (Elementarkriställchen, feste Bindungen und wasserhaltige bzw. wasserfreie innerlich adsorbierte Schichten);

c) 24 nach der Zusammensetzung ihrer Elementarbausteine, festen Bindungen und Adsorptionsschichten verschiedene Arten von verunreinigten Systemen zweier Komponenten.

Zur Stützung meiner Auffassung über den Bau der Realkristalle habe ich eine ganze Anzahl mehr oder weniger verschiedener Gruppen vorwiegend chemischer und kolloidchemischer Tatsachen gefunden, wobei ich auch die Frage über das Gleichgewicht im Kristallzustande berührte.

Meine Theorie über Bau und Wachstum der Realkristalle ist so eine Präzisierung, Entwicklung und chemische Begründung des Darwinschen Gedankens.

Meine Auffassung unterscheidet sich grundsätzlich von derjenigen Smekals.

1. Nach Smekal sind die Abweichungen von der Idealstruktur Kristallisationsfehler, unbesetzte Stellen oder unregelmäßig eingelagerte Atome (Ionen, Moleküle), die in bestimmten Richtungen des Kristalls auftreten. Der Makrokristall ist also, wenn diese Fehler vernachlässigt werden, als Ganzes genommen ideal gebaut.

Meine experimentellen Ergebnisse zeigen, daß jedes Kristallsystem

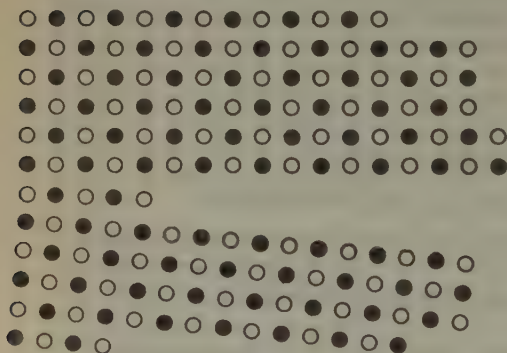


Fig. 1.

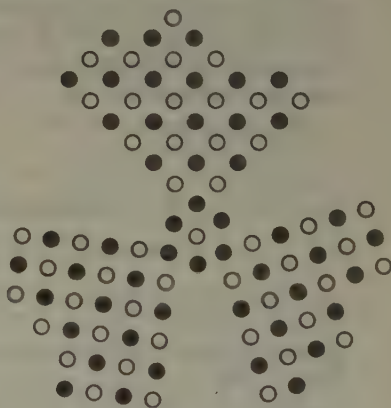


Fig. 2.

(amorphe, skelettartige und natürliche wie im Laboratorium dargestellte Makrokristalle) aus Elementarkriställchen entsteht, die, nur relativ betrachtet (siehe 7), homogen gebaut erscheinen. Kein Realkristall als Ganzes genommen ist ideal gebaut. Bei amorpher (siehe Fig. 2) und skelettförmiger Ausbildung wie bei den im Laboratorium schnell gefällten Makrokristallen werden im allgemeinen die festen Bindungen eine größere Abweichung vom »Idealgitter« (nach Bau, Zusammensetzung, Deformation der Atome usw.) des

Systeme besitzen, während bei den vollkommen natürlichen Kristallen, bei denen die Elementarkriställchen möglichst regelmäßig zueinander orientiert sind (siehe Fig. 4), die Atome der festen Bindungen wegen ihrer Stellung zwischen mehreren Gitteratomen überhaupt näher zu den ideal geordneten Atomen stehen könnten als diejenigen der inneren (und äußeren) Oberflächen. Diese Atome (der festen Bindungen) werden aber auch in letzterem Falle entsprechend verändert sein im Vergleich zu den echten Atomen (Ionen, Molekülen) der Elementarkriställchen (d. h. die Atome im Innern dieser letzteren). Diese Veränderung rührt unter anderem ganz allgemein gesagt daher, daß die Elementarkriställchen in der Tat auch bei den ausgewählten natürlichen Kristallen zueinander nicht genau orientiert sind (siehe Fig. 4).

2. Nach Smekal steht jeder Kristallfehler im Zusammenhang mit dem Einbau fremder Stoffe in das Kristallgitter. »Als untere Grenzkonzentration der chemischen Baufehler, durch die die allgemeinen strukturempfindlichen Einkristalleigenschaften noch wirksam beeinflußt werden, kann man  $1/10^7$  bis  $1/10^9$  annehmen«.

Nach meinen Ergebnissen, auch den letzthin veröffentlichten<sup>1)</sup>, haben die »Kristallfehler« in erster Linie thermodynamische Gründe. Damit das thermodynamische Gleichgewicht im Kristallzustande möglich ist, muß der Kristall im allgemeinen aus entsprechend unhomogen gebauten Elementarkriställchen bestehen, von denen jedes einzelne »für sich allein« sich im Gleichgewicht befindet. Die Fremdstoffe lagern sich entweder nur in festen Bindungen oder nur in den Adsorptionsschichten, an beiden Stellen oder überhaupt nirgends an, je nach der Art der Verunreinigung, bei welcher sich das System verhältnismäßig am meisten dem Gleichgewicht nähert. Z. B. haben meine Untersuchungen gezeigt, daß aus eine  $BaCl_2$ -Lösung niedergefälltes  $BaSO_4$  nie  $Cl$ -frei abgeschieden werden kann, während nach Angaben der Literatur  $SrSO_4$  bei langsamem Ausfällen nie  $Cl$ -haltig niedergeschlagen werden kann. Da das Verhalten des dabei erhaltenen, durch fremde Salze verunreinigten  $BaSO_4$  und des durch eigene Ionen verunreinigten  $SrSO_4$  ganz analog ist und demnach die beiden Systeme im allgemeinen analog gebaut und gleich weit vom Gleichgewicht entfernt sind, zeigen bereits diese Beispiele deutlich, daß die Fremdstoffe nicht von so großer Bedeutung für das Entstehen der Kristallisationsfehler und ihre Dimensionen sind und der Smekalsche Grundgedanke, daß die irreversiblen Kristallfehler ausschließlich von echten Fremdstoffen herrühren, nicht richtig ist<sup>2)</sup>.

3. Nach Smekal können nur die mit dem Grundmaterial unvermischbaren Fremdstoffe Kristallisationsfehler hervorrufen.

Meine experimentellen Ergebnisse zeigen umgekehrt, daß alle im Kristallsystem (in den festen Bindungen oder in den Adsorptionsschichten usw. (siehe 2)) eingebauten Fremdstoffe nicht zufällig eingeschlossen sind, sondern auf eine solche Weise, daß ein ununterbrochener Übergang zwischen verunreinigten und nicht verunreinigten Teilen des Systems existiert. Wie oben

1) Balarew, D., Z. physik. Chem. (A) 171 (1935) 466; (B) 28 (1935) 78; Z. analyt. Chem. 102 (1935) 241.

2) Genaueres zur Frage siehe Balarew, D., Z. analyt. Chem. 101, 161; 102 (1935) 241.



(s. 2) gezeigt wurde, stehen diese Verunreinigungen mit dem Gleichgewicht des Kristallzustandes im Zusammenhang. Bei Verminderung der Menge echter, innerlich eingeschlossener fremder Stoffe wird das Gleichgewicht durch entsprechende, verschiedene Deformation der an den Ecken und Kanten liegenden eigenen Ionen bzw. Moleküle bzw. Atome erreicht. Dabei spielt bei den aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Kristallen auch das innerlich eingeschlossene Wasser die Rolle eines echten, innerlich eingeschlossenen fremden Stoffes.

Die Frage über die zufällig in der Kristallmasse eingeschlossenen echten Fremdstoffe, z. B.  $Al_2O_3$ -Gel,  $SiO_2$ -Gel in den  $NaCl$ -Kristallen bei der Bildung echter Kristallfehler ist von mir in meinen bisherigen Arbeiten nirgends betrachtet worden. Im Sinne des oben Gesagten sind diese echten, zufällig in einem Realkristall eingeschlossenen Fremdstoffe solche, durch deren Einschluß sich das Kristallsystem dem Gleichgewicht nicht nähert, sondern davon entfernt.

5. Smekal (wie auch alle anderen Autoren) betrachtet das elektrische Leitvermögen, den Ionenaustausch usw. von im Laboratorium niedergefallten  $AgCl$ -,  $AgJ$ -,  $BaF_2$ -,  $Ag_2S$ - usw. Kristallen.

Meine Ergebnisse haben gezeigt, daß alle diese aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Kristallsysteme entweder Skelett- oder amorphe Verwachsungskonglomerate vorstellen, oder aber Makrokristalle sind, die jedoch auch im günstigsten Falle einen vollkommen lockeren Bau besitzen (siehe 1). Man kann also in keinem der erwähnten Fälle von einem Kristall mit irreversiblen Fehlern sprechen, der eine bestimmte Leitfähigkeit besitzt, in dem Diffusion im Bereich der Baufehler, Diffusionsaustausch zwischen Gitterbereichen und Baufehlern, Fremstoffdiffusion usw. stattfindet, da das ganze Verhalten aller dieser Systeme ganz zweifellos zeigt, daß sie in der Tat unregelmäßig verwachsene, elementare Kriställchen von kolloiden Dimensionen darstellen. So z. B. ist seit langem in der analytischen Chemie bekannt, daß beim Auswaschen mit reinem Wasser diese Niederschläge unter Bildung typischer kolloidaler Systeme peptisieren, was nur beim kolloiddispersen Bau dieser Niederschläge möglich ist; meine neuen Untersuchungen<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß auch unter den Bedingungen ihrer Entstehung (Zimmertemperatur) alle diese Systeme beim Stehenlassen meßbar schnell altern müssen usw.

Die Tatsache, daß die getrockneten der in Frage kommenden Niederschläge und die aus einer Schmelze erstarrten Massen, z. B. bei den Tubanschen Versuchen solche von  $Ag_2S$ , fast ein und dasselbe Verhalten besitzen, zeigt nicht, daß die gefällten Kristallsysteme ein Idealgitter mit Baufehlern besitzen, sondern zweifellos umgekehrt, daß die aus der Schmelze gebildete Masse ebenfalls Verwachsungskonglomerate kolloider Bausteine darstellt.

5. Bei allen seinen Betrachtungen spricht Smekal nur von innerer Oberfläche der Realkristalle.

Nach meinen Ergebnissen, insbesondere den oben unter 1 und 4 betrachteten, werden für das Verhalten eines Realkristalls auch die Aggregationen des Systems von besonderer Bedeutung sein. Im Skelettsystem,

1) Balarew. D., Z. analyt. Chem. 101 (1935) 161.



das in Fig. 3 ganz schematisch dargestellt ist, werden zweifellos die Stellen *a* (die festen Bindungen) von einem glasähnlichen Bau ein anderes Verhalten besitzen als die anderen Teile des Innern oder der Oberfläche der Elementarkriställchen, da diese Teile (*a*) sowohl nach Bau als nach Zusammensetzung andersartig als die letzteren sein müssen. In einem vollkommensten Makroreakkristall haben wir auch Teile (feste Bindungen), welche dem in Fig. 3 mit *a* bezeichneten Teil des Skeletts entsprechen (siehe auch 1, Fig. 1).

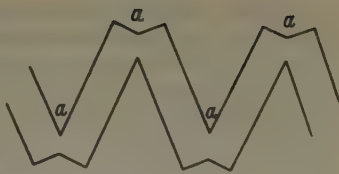


Fig. 3.

6. Der Gedanke Smekals, daß das Gleichgewicht zwischen den Bauelementen und dem Kristallgitter nur bei höherer Temperatur und sehr schneller Selbstdiffusion eintritt, ist nur teilweise richtig.

Die so oft untersuchten Mineralien von Steinsalz und Sylvin stellen bei gewöhnlicher Temperatur zweifellos Gleichgewichtssysteme dar, da sie, wie ich S. 174 hervorgehoben habe, extrem langsam aus wässriger Lösung abgeschieden sind und genügend lange Zeit nach ihrer Bildung mit dem innerlich eingeschlossenen Wasser zusammen in Ruhe sich befanden. Dieses Wasser wird nämlich in diesem Falle eine meßbare Selbstdiffusion auch bei niedriger Temperatur bestimmen.

Beim Erhitzen finden in den Steinsalzkristallen z. B. Veränderungen statt, wobei sich das System vom Gleichgewicht entfernt, da bei jeder Temperatur das Gleichgewicht bei anderen Dimensionen der Elementarbausteine, bei anderen Aggregationen usw. des Verwachsungskonglomerates liegt, indem der Grad der Verunreinigung einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts unter sonst gleichen Bedingungen ausübt.

7. Die Annahme Smekals, daß die Oberflächenschichten sehr dünn sind, und daß die Gitterblöckchen keinerlei strukturempfindliche Eigenschaften mehr besitzen, ist auch nur bedingt richtig.

Nach meinen Ergebnissen stellt jedes Kristallsystem wie auch ein jedes seiner Elementarkriställchen für sich allein etwas Ganzes dar. Die Übertragung der Kräfte, welche die Bindung der Blöckchen zum makroskopischen Gebilde regeln, findet sich vielleicht in erster Linie in den Aggregationen und den innerlich adsorbierten Schichten, die beide im allgemeinen (siehe 1) einen glasartigen Bau haben<sup>1</sup>). Dabei ist der Übergang der Aggregationen und der Adsorptionsschichten in die Idealbereiche bedingt und ununterbrochen. Die Dicke einer »Oberfläche« wird übrigens im allgemeinen von der minimalen Veränderung in den Elektronenbahnen oder überhaupt im Verhalten der Atome (Ionen, Moleküle) des Kristallgitters abhängen, die notwendig ist, um diese Veränderung durch ausgewählte Mittel beobachten zu können. Die Dicke und die Dimensionen der Bereiche, die wir als Oberfläche bzw. Aggregationen betrachten werden, werden also von der Empfindlichkeit der Methoden abhängen, mit denen wir die Inhomogenität eines Realkristalls untersuchen.

1) Balarew, D., Kolloid-Z. 66 (1934) 317.

8. Nach Smekal verändert sich beim Schmelzen und Erstarren das Abklingen der starken ultravioletten Eigenabsorption nach längeren Wellen bei natürlichen Steinsalz- und Sylvinkristallen, weil eine atomdisperse Verteilung der Fremdstoffe erfolgt.

Nach meinen Ergebnissen findet beim Schmelzen und Erstarren der in Betracht stehenden Kristalle einerseits eine teilweise Entwässerung, andererseits eine teilweise Hydrolyse<sup>1)</sup> unter Bildung von  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , also eine Veränderung der Verunreinigung des Systems und die Bildung eines neuen Verwachsungskonglomerates statt, das nur angenähert dieselbe Struktur besitzt und kein Gleichgewichtssystem mehr darstellt. Die Fremdstoffe (nicht die echten Fremdatome) werden sich regelmäßig in den entsprechenden Teilen der Realkristalle sammeln.

Das Verhältnis meiner Theorie zu den anderen, im Sonderheft dargestellten Auffassungen geht aus dem bis jetzt Gesagten klar hervor.

Ich muß hier unterstreichen, daß meine Ergebnisse das Problem des Realkristalls mit allgemeinen kolloidchemischen Problemen verbinden. Beide Probleme sind miteinander nicht nur durch die Frage nach der »Stabilität« der Teilchen eines Sol- und Gelsystems und der Elementarkriställchen eines Realkristallsystems als Teilchen von ähnlich kleinen Dimensionen verknüpft, sondern auch durch Fragen wie die Bildung von Gelen und Realkristallen, indem beim Trocknen des  $\text{SiO}_2$ -Gel eine Zerstörung der echten Gelkapillaren unter Entstehung von Staub ohne Gelverhalten erfolgt, wie das beim Trocknen verunreinigter  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle eintritt unter Zurücklassen einer großen Anzahl von Teilen auch von kolloidalen Dimensionen, die jedoch kein Gelverhalten mehr zeigen. Selbstverständlich wird diese Zerstörung nur in solchen Fällen möglich sein, in denen das System nicht schon vorher geschmolzen oder chemisch zerfällt wurde. Bei der künftigen Behandlung beider Probleme müssen sich die beidseitigen Ergebnisse gegenseitig ergänzen.

12. Februar 1935.

E. Orowan (Budapest): Es ist zu begrüßen, daß Smekal seine »Blockstrukturhypothese« jetzt aufgegeben hat; es wäre ebenso erfreulich, wenn er auch seine auf die Blockstrukturhypothese folgende »Lockerstrukturhypothese« in aller Form aufgeben wollte. Dadurch könnten manchem fernerstehenden Forscher Umwege erspart bleiben.

Während die Lockerstrukturhypothese in der »Fehlstruktur« des Kristalls eine konstitutionelle Eigenschaft erblicken wollte, bestand der nächstfolgende Standpunkt Smekals darin, die Kristallfehler zwar als durch äußere Störungen (vorwiegend während des Wachstums) hervorgerufen anzusehen, jedoch nur innere Fehler als »berechtigt« anzuerkennen; durch mechanische Einwirkungen entstandene Oberflächenrisse (die in den Versuchen von Griffith und von mir eine zentrale Rolle spielen), sollten in ihrem Einfluß auf die Festigkeit als Versuchsfehler verbucht werden<sup>2)</sup>.

1) Balarew, D., Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926) 403; Z. analyt. Chem. 102 (1935) 241.

2) Smekal, A., Z. Physik 83 (1933); Fußnote auf S. 314.

Inzwischen hat nun Smekal die Gleichberechtigung dieser Fehler auch anerkannt (s. seinen Sonderheftbeitrag und seinen Vortrag a. d. Internat. Conf. on Physics, London 1934), und damit ist er beim Standpunkt von Griffith angekommen, der ursprünglich auch sein Ausgangspunkt gewesen ist<sup>1)</sup>. Damit hat sich der Kreis dieser Realstrukturhypothesen geschlossen.

Anschließend an die Aufgabe seiner eigenen Hypothese greift Smekal eine Arbeit von mir<sup>2)</sup> an und behauptet, daß in ihr »die entscheidenden einschlägigen Tatsachen teils nicht erwähnt, teils unberücksichtigt sind« und daß sich hieraus ein »dem wirklichen Stand der Kenntnis genau entgegengesetztes Bild« ergibt, »das eine neue Wendung vortäuscht«. Er führt, ohne jeden näheren Hinweis, eine Anzahl Arbeiten an, auf die sich seine Vorwürfe beziehen sollen.

Vorwegnehmend möchte ich feststellen, daß der erste Teil der Smekalschen Behauptung den Anschein erweckt, als ob die angeführten, von mir nicht erwähnten Arbeiten meine Resultate entweder bereits enthielten, oder mit ihnen unvereinbar wären, was in keiner Weise der Fall ist. — Den zweiten Teil der Behauptung muß ich als unzutreffend bezeichnen.

In meiner in Rede stehenden Arbeit versuchte ich, die erhöhte Reißfestigkeit dünner Fäden, die Reißverfestigung, die erhöhte Festigkeit polykristalliner Körper und den Einfluß des umgebenden Mediums auf die Reißfestigkeit vom Standpunkt der Griffithschen Reißausbreitungstheorie zu deuten; außerdem habe ich in strenger Weise bewiesen, daß die Smekalsche Eindiffusionshypothese des Joffé-Effektes unrichtig ist (s. unten). Aus der Plausibilität, mit der die genannten Erscheinungen erklärt werden konnten, schloß ich, daß die Reißausbreitungstheorie auch auf Kristalle anwendbar sein sollte, trotz der scheinbar dagegen sprechenden großen Reißlängen, zu denen die Griffithsche Formel bei manchen Kristallen führt. Im Anschluß hieran wies ich darauf hin, daß die Existenz solch tiefer Risse — so paradox sie auch erscheinen mag — durch keine bekannte Erfahrungstatsache streng verneint wird. (Wahrscheinlich ist es diese — auch heute noch durchaus berechnete — Äußerung, die Smekal als die »Vortäuschung einer neuen Wendung« bezeichnet.)

Inzwischen ist nun die »neue Wendung« tatsächlich in vollem Umfange eingetreten: ich habe gezeigt (s. meinen Vortrag a. d. Internat. Conf. on Physics, London 1934), daß die Reißausbreitungstheorie überhaupt nicht zu jenen abnormen Reißlängen führt, wenn man nur berücksichtigt, daß bei plastischen Kristallen neben dem durch die Griffithsche Formel beschriebenen »elastischen« Reißausbreitungsmechanismus noch ein bisher unbeachtet gebliebener »plastischer« Reißausbreitungsmechanismus existiert.

Bei dieser Lage der Dinge ist es besonders bedauerlich, daß Smekal durch seine kategorischen, durch keine sachlichen Hinweise unterstützten Behauptungen den Eindruck erwecken wollte, als sei die Frage bereits zugunsten meines Standpunktes entschieden. Die von Smekal mir entgegengehaltenen Arbeiten zerfallen in zwei Gruppen:

1) Smekal, A., Naturwiss. 10 (1922) 799.

2) Z. Physik 86 (1933) 195.



1. Ein Teil von ihnen enthält einschlägige Tatsachen, die sich auf Grund meiner Auffassung zwanglos deuten lassen, ja sogar (wie die bald zu besprechende, zur Zeit der Abfassung meiner Arbeit mir nicht bekannte Untersuchung von Rexer) eine wertvolle Bestätigung meiner Anschauungen darstellen.

2. Der übrige Teil hat überhaupt nichts mit der Sache zu tun.

Als Beispiel für die erste Gruppe sei die von Smekal besonders betonte und wiederholt angeführte Arbeit von E. Rexer<sup>1)</sup> näher betrachtet. In meiner von Smekal angegriffenen Arbeit äußerte ich die Vermutung, die erhöhte Reißfestigkeit dünner Fäden sollte davon herrühren, daß die Tiefe der Griffithschen Risse mit abnehmendem Durchmesser abnimmt. Rexer fand seinerseits, daß die Festigkeit von  $\text{NaCl}$ -Spaltstäbchen den von Jenckel beobachteten Anstieg mit abnehmendem Durchmesser nur zeigt, wenn die Stäbchen vorher getempert worden sind; dagegen ist die Reißfestigkeit ungetempelter Spaltstäbchen nahezu querschnittsunabhängig. Smekal sieht nun das Tempern als Vorbehandlung an und meint, unvorbehandelte Kristalle zeigten nach Rexer eine querschnittsunabhängige Reißfestigkeit, was in Widerspruch mit meiner Auffassung sein soll. — Die Unrichtigkeit dieses Standpunktes ist offenbar: nicht das Tempern, sondern der grobe mechanische Eingriff des Spaltens stellt eine »Vorbehandlung« des Kristalls dar; das Tempern beseitigt vielmehr die beim Spalten entstandenen Zerstörungen. Es ist ja ganz allgemein üblich, in diesem Sinne einen völlig erhalten bzw. getemperten Kristall als unvorbehandelt anzusehen. (Die Möglichkeit einer Entmischung oder Auflösung von Verunreinigungen scheidet als Einwand aus, da sie wohl eine Änderung der Reißfestigkeit, nicht aber ihre Querschnittsabhängigkeit verursachen könnte.)

Darüber hinaus muß man aber die Rexersche Beobachtung sogar als eine auffallende Bestätigung meiner Auffassung ansehen; es ist ja selbstverständlich, daß die tieferen Risse, die in einem größeren Kristall vorhanden sein sollen, beim Spalten im allgemeinen nicht verschwinden können; deshalb ist für dünne Spaltstücke keine Festigkeitserhöhung zu erwarten. Eine solche kann aber eintreten, wenn man durch Erhitzen über die Rekristallisationstemperatur innere Umlagerungen ermöglicht, so daß dabei die Dimensionen der Risse sich an die veränderte Kristalldicke anpassen können.

Zur zweiten Gruppe der von Smekal angeführten Arbeiten gehören die von Barnessowie von Quittner und Smekal. Diese Veröffentlichungen kommen auf verschiedenen Wegen zur Folgerung, daß Wasser in  $\text{NaCl}$ -Kristalle eindringen kann. Meine Arbeit enthält nun den Nachweis, daß eingedrungenes Wasser den Joffé-Effekt nicht verursachen kann (eine inzwischen gescheiterte Hypothese Smekals wollte nämlich das eindringende Lösungsmittel für den Joffé-Effekt verantwortlich machen). Beide Aussagen haben überhaupt nichts miteinander zu tun, so daß das Entgegenhalten dieser Arbeiten gänzlich unbegründet ist. Es scheint mir, daß Smekal sich hier selbst widerspricht; mit dem Eingangsdatum 10. März 1933 schrieb er in einer Polemik

1) Z. Physik 75 (1932) 777.



mit Barnes<sup>1)</sup>: »Kann die Vermutung eines direkten ursächlichen Zusammenhanges zwischen eingedrungener Wasser und Bewässerungsplastizität damit als erwiesen gelten? Das scheint mit nicht der Fall zu sein!«

Zur näheren Begründung seiner Angriffe verweist Smekal auf die Arbeit seines Schülers Wendenburg<sup>2)</sup>. Ich habe die Smekalsche Eindiffusionshypothese des Joffé-Effektes widerlegt, indem ich gezeigt habe, daß das in die Spalten und Risse von Steinsalz eindringende Wasser bereits nach Passieren einer ganz dünnen (bis zum Zerreißen schon längst abgelösten) Oberflächenschicht praktisch gesättigt ist; gesättigtes Wasser kann aber erfahrungsmäßig keine Spur eines Joffé-Effektes hervorrufen. Die Wendenburgsche Arbeit enthält nun den gegen mich gerichteten Einwand, gesättigte Lösung könne vielleicht gar nicht in den Kristall eindringen. Offenbar ist dieser Einwand ein Trugschluß; wenn das Wasser nicht in den Kristall hineindringt, so kann der Joffé-Effekt erst recht nicht von eindringendem Wasser verursacht sein, meine Behauptung gilt also a fortiori.

Was wirft mir Smekal nun eigentlich vor? Die Möglichkeit des Eindringens von Wasser angenommen zu haben oder nicht beachtet zu haben? —

Bei der Erwähnung der Arbeit von Wendenburg kann ich nicht umhin, darauf hinzuweisen, daß die wesentlichen in ihr enthaltenen Schlußfolgerungen in diametralem Gegensatz zu ihren recht eindeutig sprechenden experimentellen Ergebnissen stehen. Wendenburg bestätigt ein früheres Resultat von Rexer, wonach der Joffé-Effekt bei jedem Lösungsmittel in derselben Größenordnung auftritt; er findet ferner, daß die nach unbelastetem Ablösen eintretende Festigkeitserhöhung auch nach beliebig langem Trocknen und Aufbewahren nicht verschwindet, sondern, asymptotisch abnehmend, in derselben Größenordnung bestehen bleibt. Diese Beobachtungen bestätigen in eindeutiger Weise die Joffésche Erklärung des Effektes und widerlegen von neuem die Smekalsche Eindiffusionshypothese. Trotzdem beginnt Wendenburg seine Ausführungen mit der unbegründeten Behauptung, die Unhaltbarkeit der Jofféschen Erklärung sei bereits erwiesen; er beruft sich dabei auf eine frühere Arbeit des Smekal-Schülers U. Heine, in der ein inzwischen als ungültig nachgewiesenes Argument gegen die Joffésche Auffassung enthalten ist (vgl. meinen Sonderheftbeitrag, S. 340, Zeile 3 v. u. bis S. 341, Zeile 7 v. o.). Wendenburg schreibt sogar in der einleitenden Inhaltsangabe: »Es zeigt sich, daß die gesteigerte Plastizität und Zugfestigkeit abgelöster Salzkristalle in erster Linie auf einen Volumeneffekt des Lösungsmittels (Einwanderung von Lösungsmittelmolekülen) zurückzuführen ist« (Sperrung von Wendenburg). Zwei Seiten später muß er allerdings nach Erwähnung der Arbeiten von Barnes sowie von Quittner und Smekal die Feststellung machen (deren Gegenteil mir, wie erwähnt, von Smekal zu gleicher Zeit vorgehalten wurde): »Der Nachweis des eindringenden Wassers ist jedoch noch keineswegs gleichbedeutend mit dem einer ursächlichen Beziehung

1) Naturwiss. 21 (1933) 268; vorher schon in Phys. Rev. 43 (1933) 366.

2) Z. Physik 88 (1934) 727.

zu den abnormen Plastizitätseigenschaften des abgelösten Kristallmaterials«; also, einfacher ausgedrückt: selbst wenn das Wasser wirklich eindringt, braucht es noch nicht die Ursache des Joffé-Effektes zu sein. Wendenburg setzt fort: »Als weitere mögliche Ursachen kommen nach Smekal in Betracht: eine Abhängigkeit der Plastizität vom Kristallquerschnitt durch Erzeugung verschieden grober Störungen der Gleitebenen an der Kristalloberfläche sowie eine Beseitigung derartiger Störungen durch die Ablösung« (Sperrung von Wendenburg). — Das heißt, die in der Einleitung verworfene Joffésche Erklärung mit Hilfe der Oberflächenrißablösung wird hier wieder eingeführt, wobei sie allerdings Smekal zugeschrieben wird mit der Begründung, daß die abgelösten Oberflächenfehler nicht (wie Joffé es anzunehmen pflegte) von Anfang an vorhanden, sondern infolge der bei der Belastung stattfindenden Gleitvorgänge entstanden sein sollen<sup>1</sup>). Diese Smekalsche Variante der Jofféschen Auffassung ist nun unhaltbar, weil ja der Joffé-Effekt gerade nach den Versuchen von Wendenburg auch nach einer Oberflächenablösung in unbelastetem Zustande und nachfolgender Belastung auftritt; in diesem Falle werden aber die bei der Belastung entstehenden Oberflächenstörungen nicht beseitigt. Diese Tatsache wurde von Smekal später schärfstens betont, als dieselbe Erklärung, offenbar unabhängig, von einem ihm fernstehenden Autor (A. W. Stepanow) vorgebracht wurde. Smekal schrieb darüber<sup>2</sup>): »Daß dieser Gesichtspunkt allein nicht ausreicht, haben wir inzwischen durch Ablösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln an unbelasteten und daher unverformt bleibenden Kristallen nachgewiesen«. Dabei beruft er sich auf die Arbeit von Wendenburg, obwohl in ihr genau die umgekehrte Folgerung aus jenen Versuchen gezogen wurde, als jetzt Stepanow gegenüber geltend gemacht wird.

Abschließend möchte ich feststellen, daß die Behauptung Smekals, die von ihm angeführten Arbeiten enthielten entscheidend gegen meine Auffassung sprechende Tatsachen (oder sie hätten, ohne von mir erwähnt zu werden, Ergebnisse meiner Arbeit vorweggenommen), unzutreffend ist, was im Falle der Arbeiten von Barnes und von Quittner-Smekal gerade von Smekal selbst ein Jahr vorher ausdrücklich und wiederholt hervorgehoben wurde.

22. März 1935.

A. Smekal: Mein Beitrag zum Realkristallheft wird im vorstehenden von E. Orowan sowohl in historischer wie in sachlicher Hinsicht angegriffen. Für den Leser, dem die einschlägige Literatur nicht zugänglich ist, gebe ich den tatsächlichen Sachverhalt nur insoweit, als er in meinem Beitrag nicht näher belegt worden ist.

I. Historisches. Die Theorie von Griffith (1920), der sich später Joffé (1924) und Orowan (1933) angeschlossen haben, suchte die Festigkeitseigenschaften auf isolierte, an der Kristalloberfläche gelegene Störungsstellen (Risse) zurückzuführen. — Die übrigen »strukturempfind-

1) Smekal, A., Naturwiss. 21 (1933) 268; Physic. Rev. a. a. O.

2) Z. Physik 98 (1934) 125.

lichen« Kristalleigenschaften, wie Selbstdiffusion, lichtelektrische, photochemische und Phosphoreszenzeigenschaften konnten offensichtlich nur im Kristallinneren ihren Sitz haben. Die von mir 1925 aufgestellte »Lockerstellentheorie« verknüpfte daraufhin die Gesamtheit der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften, also auch die Festigkeitseigenschaften, mit im Kristallinneren gelegenen Fehlstellen<sup>1)</sup>. Das Bestehen oberflächlicher Fehlstellen ist nicht nur nie geleugnet, sondern ihre Gleichwertigkeit mit inneren Fehlstellen mehrfach hervorgehoben worden<sup>2)</sup>; nur eine für die Festigkeitseigenschaften allein ausschlaggebende Funktion der Oberflächenfehlstellen ist bestritten und dies auch durch Experimente belegt worden<sup>3)</sup>. Den »Lockerstellen« wurde hohlraumartiger Charakter zugeschrieben (»Kristallgitterporen«<sup>4)</sup>); ihren Namen erhielten sie von der daselbst vorauszu sehenden und auch experimentell belegten Lockerung der Elektronenbindung<sup>4)</sup>. Auf Anregung befreundeter Fachgenossen wurde später (seit Mitte 1928) die neutralere Bezeichnung »Kristallbaufehler« benutzt. Unter dieser Namensänderung blieb die »Lockerstellentheorie« unverändert bis auf den heutigen Tag.

Die Abmessungen der ideal gebauten Gittergebiete zwischen den »Lockerstellen« (»Kristallbaufehlern«) ergaben sich an dem zunächst nur verfügbaren, fremden experimentellen Material zu linear etwa  $10^{-6}$  cm, die Konzentration der »Lockerbausteine« (»Fehlbausteine«) im Realkristall zu etwa  $10^{-4}$ <sup>1)</sup>. Vorübergehend (Ende 1925 bis Mitte 1927) wurde versucht, dies als eine universell bedingte Größenordnung anzusehen und den Kristall durch Zusammenbau von »Gitterblöcken« mit etwa  $10^4$  Bausteinen aufzufassen<sup>5)</sup>, zumal eine Dispergierung von Kristallen in Teilchen solcher Größenordnung durch Fremdstoffeinbau und durch plastische Verformung möglich ist<sup>6)</sup>. Jedoch wurde ausdrücklich vorausgesetzt, daß solche Blöcke mindestens teilweise untereinander »ideal« verwachsen sind<sup>7)</sup>. Durch diesen, mit Rücksicht auf die strukturempfindlichen Kristalleigenschaften vitalen Punkt, unterscheidet sich diese, allenfalls auch heute noch anwendbare Beschreibungsart des Realkristallgitters<sup>8)</sup> grundlegend von den später von Traube, Goetz und Balarew aufgestellten anfechtbaren »Blockstrukturtheorien«, in denen den Blöcken auch innerhalb des fertigen Kristalls eine selbständige Existenz zugeschrieben wird<sup>9)</sup>.

1) Wien. Akad. Anz. 1925, S. 159, 191; Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 6 (1925) 50, 52; 8 (1927) 13; Physik. Z. 26 (1925) 707; 27 (1926) 837; Z. techn. Physik 7 (1926) 535; 8 (1927) 561.

2) Z. B. Physik. Z. 26 (1925) 707; Wien. Anz. 1926, S. 195; Z. Elektrochem. 35 (1929) 567; Z. Physik 83 (1933) 313.

3) Zuerst Physik. Z. 27 (1926) 837; Z. techn. Physik 7 (1926) 535; Wien. Akad. Anz. 1927, S. 22, 46. 4) Wien. Akad. Anz. 1926, S. 195.

5) Wien. Anz. 1925, S. 191; Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 6 (1925) 50, 52.

6) Ann. Physik (4) 83 (1927) 1202.

7) Vgl. Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 6 (1925) 52; Handbuch der Mechanik, Bd. IV, 2, Kap. 1, Ziff. 36. 1931.

8) Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, 2. Aufl. 1933. Kap. 5, Ziff. 3, S. 797.

9) Vgl. Diskussionsbemerkung zum Vortrag J. Traube, Z. Elektrochem. 35 (1929) 401.



Die Möglichkeit primärer Blockbildung und teilweise idealer Verwachsung zum Großkristall schied aus, als 1927 erkannt wurde<sup>1)</sup>, wie bereits 1925 vermutet<sup>2)</sup>, daß die Entstehung der »Lockerstellen« (»Kristallbaufehler«) an das normale Kristallwachstum geknüpft sein muß; dieser Zusammenhang wurde nunmehr systematisch ausgebaut<sup>3)</sup> und experimentell überprüft<sup>4)</sup>. Danach sind die Kristallbaufehler für den mit endlicher Geschwindigkeit gewachsenen Kristall konstitutionell bedingt durch das Einfrieren von den Gitterkräften abhängiger molekularer Schwankungserscheinungen<sup>3, 4)</sup>. — Die bedeutende Vermehrung des Tatsachenmaterials durch fremde und eigene Versuchsergebnisse zeigte daraufhin in der Tat, daß die Menge der Baufehler von den Gitterkräften abhängt und die Konzentration der Fehlbausteine wesentlich unter  $10^{-4}$  betragen kann<sup>3)</sup>.

Zusammenfassend: 1. Den »Gitterporen«, »Lockerstellen« oder »Kristallbaufehlern« kommt nach der von mir vertretenen Auffassung heute wie 1925 die gleiche allgemeine Tragweite für die strukturempfindlichen Kristalleigenschaften zu. 2. Eine von Seiten der Kristalleigenschaften angreifbare Blockstrukturtheorie ist von mir weder jemals vertreten noch zurückgenommen worden. 3. Im Kristallinneren und an der Kristalloberfläche befindlichen Fehlstellen wurden von mir für unbeeinflusste Kristalle stets gleichartige Wirkungen zugeschrieben. 4. Seit 1926 habe ich in zunehmendem Maße belegt, daß jede Theorie der Festigkeitseigenschaften, die eine wesentliche Mitwirkung innerer Kristallbaufehler ausschließt, sich mit experimentellen Ergebnissen in Widerspruch befindet.

Die letztere Auffassung ist seither ziemlich allgemein vom Schrifttum übernommen worden<sup>5)</sup>. Sie bildet u. a. eine wesentliche Voraussetzung der Taylorschen Plastizitätstheorie für den wirklichen Kristall<sup>6)</sup> und selbst eine wesentliche Voraussetzung eines von Orowan (!)<sup>7)</sup> versuchten Ansatzes über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität.

II. Sachliches. In meinem Beitrag zum Realkristallheft ist auf eine Veröffentlichung von Orowan<sup>8)</sup> Bezug genommen, in der behauptet war, daß die Kohäsionseigenschaften der Kristalle allein auf Grund einzelner Griffithscher Oberflächenrisse darstellbar sein sollen. Wahrheitsgemäß habe ich betont (s. o.), daß dort<sup>8)</sup> »die entscheidenden einschlägigen Tatsachen teils nicht erwähnt, teils unberücksichtigt sind«, so daß ein dem wirklichen Stand der Kenntnis entgegengesetztes Bild gegeben wurde, das eine neue Wendung des Problems vortäuscht. Als Belege hierzu sind zehn, teils

1) Como-Kongreß-Akten Bd. 1 (1927) S. 181.

2) Wien. Akad. Anz. 1925, S. 161.

3) Z. Physik 55 (1929) 289; Handbuch der Physik (a. a. O.), Ziff. 8, 9, 23 C; Z. Kristallogr. 89 (1934) 386, § 3 (Realkristallheft).

4) Int. Conf. on Phys. London 1934, Bd. II, S. 93; Müller, H. G., Diss. Halle 1935, Z. Physik 96 (1935) 279, 307, 321.

5) Vgl. z. B. Schmid, E., und Boas, W., Kristallplastizität. Berlin 1935.

6) Taylor, G. I., Z. Kristallogr. 89 (1934) 375 (Realkristallheft); Proc. Roy. Soc. London (A) 145 (1934) 362, 388, 405.

7) Orowan, E., Z. Physik 89 (1934) 605.

8) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.



bis um neun Jahre vor die bemängelte Veröffentlichung zurückreichende Arbeiten zitiert worden<sup>1)</sup>. Von den in diesen Arbeiten behandelten Fragen werden in der Polemik nur zwei besprochen, auf die im folgenden daher allein Bezug genommen wird. Ein ausführliches Eingehen auf die restlichen Fragen würde die Berechtigung der Zitate auch hierfür deutlich machen.

IIa. Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit. In der genannten Veröffentlichung<sup>2)</sup> wird die bekannte Tatsache betont, daß die Griffithsche Ritheorie für Steinsalz zu den bisher als absurd betrachteten Rilngen von 0,5 bis 1,0 mm fhrt, und versucht, die Realität solcher Rilngen nachzuweisen<sup>3)</sup>, wozu Versuchsergebnisse an Steinsalz von Jenckel herangezogen werden. Da die Versuchsergebnisse der gleichen Arbeit von Jenckel an Zinkkristallen das erwartete Verhalten nicht zeigen, wird auf die Flieerscheinungen bei Metallkristallen hingewiesen und betont: »aber auch durch eine ganz kleine plastische Deformation werden die nach der Griffithschen Auffassung für den Bruchvorgang maßgebenden Verhältnisse grundlegend abgeändert«. »Es ist sogar denkbar, daß die kleine Deformation, die relativ »undeformbare« Kristalle vor dem Zerreißen erleiden, bereits eine Reißverfestigung erzeugt, die den Querschnittseffekt in den Hintergrund treten läßt<sup>4)</sup>. Nun ist Steinsalz in Raumtemperatur ein deutlich plastischer Stoff<sup>5)</sup>, seine Zerreidehnung beträgt etwa 0,25%, seine Reißverfestigung von der 0,005%-Grenze ab gerechnet, bis zu 150%<sup>6)</sup>. Nach der für Metallkristalle angewendeten Argumentation kann die Griffithsche Ritheorie also auch auf Steinsalz nicht anwendbar sein! — Die Plastizität des Steinsalzes bleibt jedoch in der besprochenen Veröffentlichung<sup>2)</sup> unerwähnt, obgleich sie auch in der mehrfach herangezogenen Arbeit von Jenckel<sup>7)</sup> ausführlich behandelt wird.

Zugunsten einer realen Bedeutung der Griffithschen Rilngen in Steinsalz wird angeführt, daß Jenckel für in der Schmelze abgelöste Steinsalzstbchen eine Zunahme der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Querschnitt gefunden hat, die gerade von 1 mm Durchmesser abwärts merklich wird. Unerwähnt bleibt die bereits von Joffé und Lewitzky gemachte Feststellung<sup>8)</sup>, daß unvorbehandelte Steinsalzstbchen bis zu Querschnitten von 0,13 mm<sup>2</sup> konstante Zerreißfestigkeit haben. Ebenso unerwähnt ist die selbständige Bestätigung dieses Tatbestandes durch Rexer, bis zu 0,25 mm<sup>2</sup> herab<sup>9)</sup>. Diese Befunde sind mit einer Griffithschen Rißlänge von 0,5 mm zweifellos unvereinbar. Wegen ihrer großen prinzipiellen Bedeutung sind diese Versuche von Wendenburg wiederholt worden, wobei sich zum dritten Male — diesmal bei im Verhältnis 1 : 25 geänderten Quer-

1) Z. Kristallogr. 89 (1934) 389/390. (Realkristallheft).

2) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.

3) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 199.

4) A. a. O. S. 200.

5) Vgl. etwa Blank, F., Z. Physik 61 (1930) 727.

6) Theile, W., Z. Physik 75 (1932) 763.

7) Jenckel, E., Z. Elektrochem. 38 (1932) 569.

8) Joffé, A., und Lewitzky, M. A., Z. Physik 31 (1925) 576.

9) Rexer, E., Z. Physik 75 (1932) 777.

schnitten bis  $0,38 \text{ mm}^2$  herab — völlige Querschnittsunabhängigkeit der Zerreißfestigkeit ergab<sup>1)</sup>).

Die Berücksichtigung der acht Jahre vor der Orowanschen Veröffentlichung bekannten Querschnittsunabhngigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzspaltstbchen zeigt also, daß die Versuchsergebnisse von Jenckel auf andere Weise gedeutet werden müssen. In der bereits genannten, gleichzeitig mit Jenckel erschienenen Arbeit von Rexer<sup>2)</sup> wird gezeigt, daß bei getemperten Steinsalzspaltstbchen ein Anstieg der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Stabquerschnitt einsetzt (bereits bei etwa  $16 \text{ mm}^2$  für die dort abgebildeten Versuchsergebnisse), der auf einer Inhomogenisierung des Kristallmaterials durch die Wärmebehandlung beruht — ein Effekt, der bei Jenckel durch das Ablösen seiner Steinsalzstbchen in der Schmelze gleichfalls vorliegen dürfte. Rexer hat die Veränderung der oberflächennahen Schichten auf vierfachem Wege nachgewiesen, wogegen etwa vom Spalten herrührende Inhomogenittseffekte an ungetemperten Stäbchen nicht feststellbar waren. Er hat durch Natriumeinwanderung, Rntgenfrbung, Phosphoreszenzvermgen und Alkalittsbestimmungen gezeigt, daß, von den Oberflächenschichten ausgehend, eine mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung immer tiefer dringende Veränderung der Kristallbaufehler stattfindet. Besonders hervorgehoben seien die ultramikroskopischen Wahrnehmungen, die in der Arbeit photographisch festgehalten sind<sup>3)</sup>. Bekanntlich gelingt es nach Siedentopf, durch kolloide Natriumausscheidung die innere Spaltenstruktur von Steinsalkristallen sichtbar zu machen. Die gröſsten Spalten im ungetemperten Kristallmaterial sind mehr als hundertmal kleiner als die vorhin ohnehin bereits ausgeschlossenen Griffithschen Rilngen. Durch die Wärmebehandlung werden die Spaltabmessungen in den oberflächennahen Kristallteilen etwa auf ein Hundertstel herabgesetzt, d. h. auf ein Zehntausendstel der Griffithschen Rißlänge. Die Festigkeitseigenschaften von getemperten Steinsalkristallen können somit noch viel weniger durch Griffithsche Risse wiedergegeben werden als die von ungetempertem Kristallmaterial.

Ergebnis: Die von Orowan unberücksichtigt gelassenen experimentellen Ergebnisse widersprechen dem von ihm behaupteten Bild. Sowohl die Ergebnisse über die Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit wie die direkte ultramikroskopische Sichtbarmachung der inneren Spalten in unverformten Steinsalkristallen beweisen, daß Griffithsche Rilngen nicht vorkommen und zur Deutung der Festigkeitseigenschaften des Steinsalzes nicht herangezogen werden können.

IIb. Ablösungsfestigkeit von Steinsalkristallen. Die erhöhte Plastizität von bewssertem Steinsalz ist bekanntlich 1867 durch Engelhardt entdeckt worden. 1923 wurden Versuche von Joffé und Mitarbeitern

1) Wendenburg, K., Z. Physik 88 (1934) 727. — Noch unveröffentlichte Versuche von J. Roeber haben die Querschnittsunabhngigkeit der Zerreißfestigkeit auch im Sprdigkeitsgebiet des Steinsalzes, für  $-190^\circ \text{ C}$ , sichergestellt.

2) Rexer, E., Z. Physik 75 (1932) 777.

3) Rexer, E., a. a. O. S. 780; vgl. ferner die ultramikroskopische Bildersammlung bei Rexer, E., Z. Physik 76 (1932) 735.

veröffentlicht, in denen ein enormer Anstieg der Zerreißfestigkeit belastet und auch unbelastet abgelöster Steinsalzkristalle gefunden wurde. Nach der damals versuchten Deutung schien es, als ob eine von Plastizitätsvorgängen unabhängige statische Kohäsionszunahme vorläge, die durch Weglösen festigkeitsvermindernder Griffithscher Oberflächenrisse zustandekäme<sup>1)</sup> («Joffé-Effekt»). Heute wissen wir, daß ein derartiger zweiter Bewässerungseffekt nicht besteht, sondern daß die Erscheinung auch im reinen Zugversuch durch Plastizitäts- und Verfestigungsvorgänge bedingt wird; die Nachweise dafür sind: photochemisch erfaßte Plastizitätswirkungen im Kristallinneren<sup>2)</sup>, sichtbare Gleitebenenbildung<sup>3)</sup> mit Gitterdrehungen<sup>4)</sup>, plastische Dehnungen<sup>5)</sup> selbst für beliebige kristallographische Zugrichtungen<sup>6)</sup>, Geltung des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes<sup>6)</sup>. Neben alledem führt die statische Theorie zur Notwendigkeit einer Abhängigkeit der Griffith'schen Reißlängen von den Querschnittsabmessungen für große Kristallquerschnitte trotz unveränderter Trockenfestigkeit<sup>7)</sup>.

Die Notwendigkeit einer Plastizitäts- und Verfestigungsauffassung der Ablösungs-Festigkeiterscheinungen ist auf Grund von Biegungsversuchen zuerst von Polanyi und Ewald vertreten worden. Ihre Meinung, daß hierzu eine durch Oberflächenvorgänge bedingte Herabsetzung der Elastizitätsgrenze erforderlich sei, wurde jedoch von verschiedenen Seiten widerlegt. Mit der nachgewiesenen Übereinstimmung der Streckgrenzen von unbewässertem und von bewässertem Steinsalz<sup>8)</sup> war sichergestellt, daß die Bewässerungswirkung nicht den Beginn, sondern den Fortgang der Plastizitätsbetätigung beeinflusst. Das Bestehen einer Nachwirkung der Ablösung unbelasteter Kristalle auf ihre Plastizitätseigenschaften<sup>9)</sup> mit ähnlich hohen Verfestigungswirkungen beweist ferner, daß die Plastizitätssteigerung nicht oder nur zum kleineren Teile durch einen gleichzeitigen Ablösungsvorgang bedingt wird.

Dieser gesicherte Stand des Problems wird in der in meinem Beitrag besprochenen Veröffentlichung von Orowan<sup>10)</sup> durch Nichterwähnung seiner experimentellen Grundlagen ins Gegenteil verkehrt. Obgleich die Arbeiten

1) Joffé, A., Kirpitschewa, M. W., und Lewitzky, M. A., Z. Physik **22** (1924) 286; Joffé, A., und Lewitzky, M. A., Z. Physik **31** (1925) 576; Joffé, A., Physik. Z. **28** (1927) 911.

2) Smekal, A., Naturwiss. **16** (1928) 743.

3) Schmid, E., und Vaupel, O., Z. Physik **56** (1929) 308.

4) Sperling, G. F., Z. Physik **74** (1932) 476.

5) Schmid, E., und Vaupel, O., a. a. O.; Sperling, G. F., a. a. O.

6) Sperling, G. F., a. a. O.; Dommerich, K. H., Z. Physik **80** (1933) 242; Dommerich, S., ebenda **90** (1934) 189.

7) Heine, U., Z. Physik **68** (1931) 591.

8) Sperling, G. F., a. a. O.; Dommerich, K. H., a. a. O.; Davidenkow, N., und Classen-Nekludowa, M., Physik. Z. d. Sow. Union **4** (1933) 25.

9) Joffé, A., und Mitarbeiter, a. a. O.; Schmid, E., und Vaupel, O., a. a. O.; Wendenburg, K., Z. Physik **88** (1934) 727.

10) Orowan, E., Z. Physik **86** (1933) 195.



von Joffé und Mitarbeitern<sup>1)</sup> sowie Schmid und Vaupel<sup>2)</sup> dortselbst zitiert sind, wird das in ihnen umfassend belegte Bestehen einer Bewässerungsnachwirkung geleugnet und daraufhin auch der Nachweis der Gleichheit von Trocken- und Bewässerungsstreckgrenze teils angefochten<sup>3)</sup>, teils wiederum nicht mitgeteilt<sup>4)</sup>.

Aus der tatsächlichen Lage des Problems ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, das Bestehen einer Ablösungsnachwirkung auf die Festigkeitseigenschaften unbelastet abgelöster Kristalle verständlich zu machen. Zu der von mir vertretenen Auffassung, daß hier eine Volumenwirkung in das Kristallinnere eindringender Bestandteile des Lösungsmittels vorliegt<sup>5)</sup>, wurden auch Schmid und Vaupel<sup>2)</sup> durch ihre Versuche geführt. Eine für diese Vorstellung unerläßliche Voraussetzung, daß nämlich während des Lösungsvorganges Lösungsmittel in das Kristallinnere eindringt, konnte durch makroskopische Beobachtungen<sup>6)</sup>, Leitfähigkeitsmessungen<sup>7)</sup> sowie durch die Ultrarotabsorption eingedrungenen Wassers<sup>8)</sup> experimentell gesichert werden. Auch diese Tatsachen sind in der Orowanschen Veröffentlichung nicht erwähnt.

Ergebnis: Der Stand des Problems der Bewässerungsfestigkeit der Salzkristalle ist durch Unterdrückung der dafür wesentlichen experimentellen Tatsachen in der Orowanschen Veröffentlichung völlig entstellt worden.

Die Polemik beschäftigt sich nicht mit den vorstehenden, unbestreitbaren Feststellungen, die allein in meinem Beitrag zum Realkristallheft berührt wurden, sondern geht auf den weiteren Inhalt der Orowanschen Veröffentlichung<sup>9)</sup> ein, der eine Stellungnahme gegen die Theorie der Eindiffusion von Lösungsmittel in das Innere des in Ablösung begriffenen Kristalls enthält. Naturgemäß muß es jedermann freistehen, diese Theorie nach seiner Einsicht zu beurteilen. Die in der Veröffentlichung sowie in der Polemik gebrachten Gegenargumente halte ich für unwesentlich. Daß in das Kristallinnere eindringendes Lösungsmittel alsbald gesättigte Lösung darstellen wird, ist sicherlich zutreffend, falls nicht überhaupt nur einzelmolekulare Eindiffusion stattfindet. Der entscheidende Punkt ist aber der,

1) Joffé, A., Kirpitschewa, M. W., und Lewitzky, M. A., Z. Physik **22** (1924) 286; Joffé, A., und Lewitzky, M. A., Z. Physik **31** (1925) 576; Joffé, A., Physik. Z. **28** (1927) 911.

2) Schmid, E., und Vaupel, O., Z. Physik **56** (1929) 308.

3) Orowan, E., Z. Physik **86** (1933) 209, wo die experimentellen Ergebnisse von G. F. Sperling (a. a. O.) Ablehnung finden.

4) Dies betrifft die Arbeiten von K. H. Dommerich (a. a. O.) und N. Davidenkow-M. Classen-Neklodowa (a. a. O.).

5) Naturwiss. **16** (1928) 743, 1045; Physik. Z. **32** (1931) 187; Physic. Rev. **43** (1933) 366; Naturwiss. **21** (1933) 268.

6) Smekal, A., Naturwiss. **16** (1928) 743.

7) Quittner, F., und Smekal, A., Z. physik. Chem. B **3** (1929) 162.

8) Barnes, R. B., Naturwiss. **21** (1933) 268; Physic. Rev. **43** (1933) 82; **44** (1933) 898.

9) Orowan, E., Z. Physik **86** (1933) 195.



ob die äußere Unwirksamkeit einer gesättigten Salzlösung etwas über das Verhalten in das Kristallinnere eingetretener Lösungsmittelmoleküle besagt oder nicht<sup>1)</sup>. Orowan bejaht dies, wir verneinen es! — Warum dringt Lösungsmittel in den Kristall ein — wie experimentell sicher steht<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> — wenn sich außen ungesättigte Lösung oder reines Lösungsmittel befindet? Weil hier ein Nichtgleichgewicht vorliegt. — Bei äußerem Vorhandensein gesättigter Salzlösung hingegen besteht Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Kristall als Bodenkörper, so daß eine Eindiffusion von Lösungsmittelmolekülen unterbleiben muß. Wir führen daher die Unwirksamkeit der äußeren Berührung von gesättigter Lösung und Kristall auf die Plastizitätseigenschaften des letzteren darauf zurück, daß in diesem und nur in diesem Falle eine Eindiffusion von Lösungsmittelmolekülen unterbleibt.

Wie ich wiederholt betont habe, ist die Einwanderung von Lösungsmittelmolekülen in den Kristall eine wesentliche Voraussetzung für die Möglichkeit der Eindiffusionstheorie<sup>4)</sup>, aber auch nach der vorstehenden Klarstellung des Falles äußerer gesättigter Lösung noch kein zureichender Beweis, obwohl umfangreiche experimentelle Belege dafür vorhanden sind, daß nichtmischkristallartig eingebaute Fremdmoleküle in Raumtemperatur bei Steinsalz stets plastizitätsfördernd wirken<sup>5)</sup>. In der Arbeit von Wendenburg<sup>1)</sup> haben wir daher nach spezifischen Verfestigungswirkungen verschiedener Lösungsmittel gesucht und diese auch festgestellt. Die gefundenen Verschiedenheiten des Zeitgesetzes der Ablösungsnachwirkung für die verschiedenen Lösungsmittel sind naturgemäß mit allen Theorien reiner Oberflächenwirkungen (Joffé, Ewald-Polanyi) unvereinbar. Sehr viel weitergehende Untersuchungen zu diesen Fragen hoffen wir in Bälde veröffentlichen zu können.

Die bei Orowan<sup>6)</sup> aufgestellte Behauptung, daß man zum Erscheinen des »Joffé-Effektes« vom Kristall eine Schichtdicke von 0,5 bis 4,0 mm ablösen muß — weil dies die Griffithschen Rißiefen sind<sup>7)</sup> (vgl. auch oben unter IIa) — ist mit den experimentellen Tatsachen sowohl für große wie für kleine Kristallquerschnitte im Widerspruch. Der Plastizitätsbeginn hängt nur von der Erreichung der Streckgrenze ab und diese wird erst überschritten, sobald die zur gegebenen Belastung passende Querschnittsverminderung von der Ablösung geschaffen worden ist. Bei dicken Kristallstäben und kleinen Belastungen müssen also Schichtdicken von vielen Millimetern abgetragen werden, bei Stäben mit z. B. 1 mm<sup>2</sup> sind es viel kleinere Dicken — die Dicke der Griffithschen Rißtiefe ist somit bedeutungslos.

Aus den experimentellen Tatsachen läßt sich über die Beseitigung von Oberflächenstörungen der Kristalle durch Ablösung folgendes aussagen:

1) Wendenburg, K., Z. Physik 88 (1934) 727; vgl. S. 738/39.

2) Quittner, F., und Smekal, A., Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 162.

3) Barnes, R. B., Naturwiss. 21 (1933) 268; Physic. Rev. 43 (1933) 82; 44 (1933) 898.

4) Physic. Rev. 43 (1933) 366; Naturwiss. 21 (1933) 268.  
5) Edner, A., Z. Physik 78 (1932) 623; Schönfeld, H., ebenda 75 (1932) 442; Metag, W., ebenda 78 (1932) 363.

6) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.

7) Orowan, E., a. a. O., S. 212.

a) Bei belasteter Ablösung tritt bis zum Überschreiten der normalen Elastizitätsgrenze eine statische Glättung der Kristalloberfläche auf, nachher Beseitigung der durch die plastische Verformung dauernd neuentstehenden Oberflächenstufen. b) Bei unbelasteter Ablösung hat man statische Oberflächenglättung während der gesamten Ablösungsdauer, wogegen im anschließenden trockenen Zugversuch keine Beseitigung der durch die Verformung erzeugten Oberflächenstufen stattfindet. — Es kommen also zwei, bei Wendenburg scharf unterschiedene Möglichkeiten von Glättungseffekten in Betracht: (a) bei belasteter Ablösung<sup>1)</sup>, (b) durch unbelastete Ablösung<sup>2)</sup>. — Der Unterschied (b) zwischen der Zerreißfestigkeit unabgelöster Kristalle und jener von belastet abgelösten Kristallen nach zwei-stündigem, anscheinend beendet gewesenem Abklingen der Bewässerungsnachwirkung beträgt etwa 100% gegenüber einer maximalen Festigkeitszunahme infolge unbelasteter Ablösung um 360%. Seine Weiterverfolgung hat ergeben, daß der Abklingvorgang nach zwei Stunden bei weitem noch nicht beendet ist, so daß der wahre Glättungseffekt (b) erheblich niedriger als bisher zu veranschlagen ist.

Aus dem geringen Überwiegen der Bewässerungsfestigkeit bei belasteter Ablösung (Beseitigung der oberflächlichen Verformungsstörungen) gegenüber der Zugfestigkeit unbelastet abgelöster Kristalle (ohne Beseitigung der oberflächlichen Verformungsstörungen) folgt, daß der Effekt (a) geringfügig ist und daher zur Erklärung der hohen Ablösungsfestigkeit an sich nicht im entferntesten ausreicht<sup>1)</sup>. Als kürzlich dieser Weg in einer aus dem Joffé'schen Institut (!) stammenden Veröffentlichung als neue Lösung des Problems der Bewässerungsfestigkeit vertreten wurde<sup>3)</sup>, war es notwendig, in voller Übereinstimmung mit den Aussagen der Arbeit von Wendenburg<sup>3)</sup> auf seine bereits festgestellte Aussichtslosigkeit hinzuweisen<sup>4)</sup>.

Ergebnis: Die in der Polemik behaupteten Widersprüche zwischen verschiedenen unserer Arbeiten sind in diesen Arbeiten selbst nicht enthalten. Die gegen die Eindiffusionstheorie der Bewässerungsfestigkeit vorgebrachten Einwendungen können nicht als zwingend anerkannt werden. Die Wiedergabe der experimentellen Tatsachen der Ablösungsfestigkeit durch reine Oberflächenwirkungen der Ablösung erscheint unmöglich. Die Eindiffusionstheorie stellt bisher den einzigen Weg dar zum Verständnis der vorhandenen Volumenwirkungen.

27. Juni 1935.

E. Orowan: Antwort auf die Replik von A. Smekal:

Die Smekalsche Behauptung, mein Diskussionsbeitrag enthielte Entstellungen irgendwelcher Art, ist unzutreffend. Die Bemerkungen Smekals zwingen mich, kurz zu zeigen, daß sie teils auf dem Verblassen von Literaturremiszenzen, teils auf der unvollständigen Durchführung der ihnen zugrunde liegenden Gedankengänge beruhen.

1) Wendenburg, K., a. a. O., S. 739.

2) Wendenburg, K., a. a. O., S. 736.

3) Stepanow, A. W., Z. Physik 92 (1934) 42.

4) Z. Physik 93 (1934) 126.

I. Die einleitende Behauptung Smekals, Griffith und der Verfasser suchten die Festigkeitseigenschaften auf »an der Kristalloberfläche gelegene Störungsstellen (Risse) zurückzuführen«, ist unzutreffend. In der Griffithschen Theorie besteht zwischen der Wirksamkeit innerer und Oberflächenrisse gar kein prinzipieller Unterschied (die von Griffith benutzte Inglissche Schematisierung des Risses als unendlich flache Ellipse bezieht sich ja *par excellence* auf einen inneren Riß). Ich selbst habe wiederholt ausdrücklich betont, daß kein Grund vorhanden ist, Oberflächenrisse von vornherein eine prinzipielle Vorzugsstellung einzuräumen; so gerade in meinem Sonderheftbeitrag<sup>1)</sup>. Ferner, bezugnehmend auf den plastischen Rißausbreitungsmechanismus<sup>2)</sup>: "It is, however, easy to see that an internal crack can be propagated in exactly the same way as a surface crack, if a set of slip-planes near its edge comes into action."

Da nun der Bruch erfahrungsmäßig fast stets von der Oberfläche ausgeht, so folgt gerade aus der Gleichwertigkeit der Wirksamkeit von inneren und Oberflächenrisse, daß die technische Reißfestigkeit hinreichend spröder Körper im allgemeinen nicht durch ein System innerer Störungen, sondern durch spezifische Oberflächenschädigungen bestimmt sein muß. Damit ist die Smekalsche Lockerstrukturhypothese, die »die Gesamtheit der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften ... mit im Kristallinneren gelegenen Fehlstellen« verknüpfen wollte, hinfällig geworden.

Meine Äußerung über die unterschiedliche Behandlung »eigentlicher«<sup>3)</sup> Oberflächenrisse durch Smekal bezieht sich auf seine Bemerkung<sup>4)</sup>, meine Zerreißversuche an Glimmer seien an »Proben mit künstlich hergestellten (und dadurch beschädigten) Oberflächen« ausgeführt worden. Eine solche Diskriminierung von Kristallen mit bearbeiteter Oberfläche ist schon deshalb undurchführbar, weil der Bruch praktisch allgemein von Kratzern u. Ä. auszugehen scheint, also von Beschädigungen trivialer, nicht konstitutioneller Art<sup>5)</sup>, die sich von Bearbeitungsbeschädigungen nur dadurch unterscheiden, daß sie unbemerkt entstanden sind. Die Ausschließung bearbeiteter Proben bedeutet danach konsequenterweise den Verzicht auf die Behandlung des normalen technischen Zerreißens überhaupt. In der erwähnten Bemerkung Smekals steckt

1) Orowan, E., Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 338, Zeile 3 v. unten u. S. 341, Zeile 1 bis 7 v. oben.

2) Orowan, E., Papers Int. Conf. Phys., London 1934; Vol. II, 126.

3) Orowan, E., Z. Kristallogr. a. a. O., S. 338, Fußn. 3.

4) Smekal, A., Z. Physik 83 (1933) 344, Fußn. 1.

5) Einen besonders einleuchtenden Beweis dafür, daß das Zerreißen von vereinzelt, »beschädigungsartigen« Fehlern ausgeht, hat für Quarzglasfäden O. Reinkober geliefert (Physik. Z. 82 [1931] 246). Er zeigte, daß Bruchstücke von Quarzfäden höhere Festigkeit haben als der ursprüngliche ganze Faden; an den Bruchstücken wurde z. T. eine über doppelt so hohe Festigkeit gemessen. — Zu einem gleichen Resultat kam Verf. (Z. Physik 82 [1933] 235; § 22), und zwar gerade für Glimmerblättchen ohne künstlich bearbeitete Oberflächenteile (d. h. mit entspanntem Rand).



also implizite eine Umkehrung des Programms der physikalischen Festigkeitslehre: anstatt diejenigen Materialfehler zu suchen, welche die beobachtete technische Festigkeit bedingen, sollte man diejenige Festigkeit zu realisieren suchen, die durch ein nicht näher definiertes System innerer Kristallbaufehler<sup>1)</sup> bedingt wird!

Nun zur Frage, ob die Blockstrukturhypothese<sup>2) 3)</sup> »von seiten der Kristalleigenschaften angreifbar« ist oder nicht. Man kann zeigen, daß die Festigkeitseigenschaften eine Erklärung auf Grund irgendwelcher Blockstrukturhypothese ausschließen<sup>4) 5)</sup>. Daran wird nichts geändert, wenn die Blöcke miteinander in geringem Maße »ideal« verwachsen sind. Sind sie dagegen stark miteinander verwachsen, so sind sie eben keine Blöcke mehr. Schon die gewählte Bezeichnung zeigt, daß Smekal ursprünglich den ersten Fall vor Augen gehabt hat<sup>2)</sup>.

Einige Bemerkungen zu Punkt 4 der Zusammenfassung erscheinen noch unumgänglich. Die darin enthaltene physikalische Behauptung ist unrichtig, da, wie erwähnt, die technische Reißfestigkeit auch bei Kristallen wesentlich durch Oberflächenfehler bestimmt zu sein pflegt. Bedeutet aber dieser Punkt außerdem (entsprechend dem Hinweis auf die Plastizitätsarbeiten von G. I. Taylor und dem Verf.), daß Smekal auf die Berücksichtigung innerer Fehler Prioritätsrechte geltend machen will, so ist dieser Anspruch als unberechtigt zu bezeichnen. Die Existenz einer theoretischen Festigkeit wurde zuerst von Griffith erkannt; ebenso stammt der Gedanke, daß die Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Festigkeit Materialfehlern zuzuschreiben ist, von ihm. Noch vor Griffith hat W. Voigt<sup>6)</sup> durch eine in ihrer Einfachheit überraschende Bemerkung bewiesen, daß beim plastischen Gleiten Fehler eine wesentliche Rolle spielen müssen. Zu den Grundgedanken von Griffith und Voigt hat Smekal nichts prinzipiell Neues hinzugefügt, was nicht (wie die Locker- und Blockstrukturhypothese) durch die Erfahrung widerlegt worden wäre; die vorläufigen Verallgemeinerungen seines für die Beachtung der Materialfehler geführten, an sich gewiß lobenswerten Propagandafeldzugs haben der Sache weniger genützt als geschadet.

II. Um den heutigen Stand des Bruchproblems zu kennzeichnen, sei nochmals festgestellt, daß nach Berücksichtigung des »plastischen Reißausbreitungsmechanismus«<sup>6)</sup> die von Smekal betonte Schwierigkeit der Reißausbreitungstheorie nicht mehr existiert: jetzt spricht nichts mehr gegen die Möglichkeit, die »Kohäsionseigenschaften der Kristalle allein auf Grund einzelner Griffithscher Oberflächenrisse« darzustellen<sup>7)</sup>.

1) Smekal, A., Z. Physik 88 (1933) 314, Fußn. 1.

2) Smekal, A., Wien. Akad. Anz. 1925, 159, 191.

3) Smekal, A., Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 388, Abs. 1.

4) Orowan, E., Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 327.

5) Orowan, E., Papers Int. Conf. Phys. London 1934, Vol. II, 84.

6) Voigt, W., Ann. Physik [4] 60 (1919) 652.

7) Die Beschränkung auf Oberflächenrisse ist, wie eingangs erwähnt, prinzipiell nicht motiviert; das Adjektiv »Griffithsch« muß sich natürlich auf die Beschaffenheit, nicht auf die Ausbreitungsweise des Risses beziehen.



Die Streitfrage von IIa ist also nur historischer Natur. — Ferner sei erwähnt, daß in meinem Diskussionsbeitrag nicht, wie Smekal angibt, zwei, sondern vier der von ihm entgegengehaltenen Arbeiten ausführlich erörtert sind, und zwar die vier charakteristischsten (Rexer, Barnes, Quittner-Smekal und Wendenburg); darunter die beiden einzigen von Smekal selbst wenigstens andeutungsweise erörterten. Alle zu besprechen, war natürlich mit Rücksicht auf den verfügbaren Raum unmöglich. Ich möchte aber feststellen, daß Smekal in seinem Sonderheftbeitrag zehn Abhandlungen als meiner betr. Arbeit widersprechend aufgezählt hat ohne jede Andeutung über die Art des angeblichen Widerspruchs und daß die Entgegenhaltung dieser Arbeiten auf Irrtümern beruhte, worüber Smekal mindestens im Falle der Arbeiten von Barnes und Quittner nicht hätte hinwegsehen dürfen, nachdem er selbst die Unzulässigkeit ihrer Heranziehung in diesem Zusammenhange bereits ein Jahr vorher in einer Polemik mit Barnes nachdrücklichst und wiederholt betont hat<sup>1)</sup>.

IIa. Es ist klar, daß eine geringe Plastizität des Kristalls seine Festigkeit und den Mechanismus seines Zerreißen noch keineswegs wesentlich zu beeinflussen braucht. Ob ein solcher Einfluß vorhanden ist oder nicht, wird von der Struktur des Kristalls, seinen Gleit- und Reißelementen, von den quantitativen Merkmalen seiner Plastizität usw. abhängen. Smekals Einwand mit der Gegenüberstellung von Steinsalz und Zink ist also nicht stichhaltig.

Was die vermutete Abnahme der Reißlängen mit dem Durchmesser betrifft, kommt es natürlich darauf an, nach welchem Gesetz diese Abnahme erfolgt. Insbesondere muß man erwarten, daß das Gesetz verschieden ist, je nachdem die dünnen Spaltstäbe ohne oder mit anschließendem Tempern hergestellt werden. Die Abnahme der Reißlängen mit dem Durchmesser kann möglicherweise so schwach sein, daß der Zusammenhang des Stäbchens zwar erhalten bleibt, seine Festigkeit aber nicht wesentlich ansteigt. Die konstante Reißfestigkeit dünner ungetemperter Spaltstäbe widerlegt also keineswegs die (wie erwähnt, heute nicht mehr erforderliche) Annahme, daß an dicken Stäben Reißlängen bis 0,5 mm vorkommen könnten.

Das dritte Argument Smekals enthält ebenfalls eine logische Lücke. Aus dem Rexerschen mikroskopischen usw. Nachweis von Veränderungen in den oberflächennahen Teilen beim Tempern folgt ja noch keineswegs, daß diese Veränderungen mit der Zunahme der Reißfestigkeit zusammenhängen! Da die Rexersche Veränderung der Oberflächenschicht bei längerem Tempern in das Kristallinnere fortschreitet und schließlich den ganzen Kristall homogen ergreift, so wäre die Vorbedingung für die Berechtigung der Smekalschen Folgerung darin zu erblicken, daß nach hinreichend langem Tempern die Festigkeit beliebig großer Kristalle die bei den dünnsten Stäbchen beobachtete Höhe erreicht. Ein solcher Effekt ist aber nicht einmal andeutungsweise vorhanden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die in IIa berührten Fragen auch heute noch ungeklärt sind und verschiedene Deutungsmöglichkeiten zu-

1) Smekal, A., Phys. Rev. 48 (1933) 366; Naturwiss. 21 (1933) 268.

lassen. Smekals Behauptung, die von seinen Anschauungen abweichende Auffassung meiner Arbeit ergäbe ein »dem wirklichen Stand der Kenntnis genau entgegengesetztes Bild«, ist also unbegründet und unzutreffend.

IIb. Den Ausführungen Smekals zum Joffé-Effekt liegt ein grundsätzlicher Fehler zugrunde, der im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden soll, weil er auch auf die Zielsetzung der diesbezüglichen Arbeiten seiner Schüler von bestimmendem Einfluß war.

Selbstverständlich sind die Zunahme der Bruchdehnung und die Zunahme der Reißfestigkeit unter dem Einfluß des Lösungsmittels nur zwei Seiten eines und desselben Phänomens; da die Deformation bei monoton ansteigender Spannung erfolgt, gehört zu einer erhöhten Reißfestigkeit auch notwendig eine erhöhte Bruchdehnung. Die Frage ist nun aber, ob die Zunahme der Reißfestigkeit ein primärer Effekt ist (verursacht etwa durch die Ablösung von Oberflächenrissen) oder in sekundärer Weise entsteht, indem die Lösungsmittelwirkung die Plastizität beeinflusst und zu stärkerer Reißverfestigung Anlaß gibt. Smekal schließt sich der zweiten Auffassung an, die er für sichergestellt hält; den Beweis hierfür erblickt er aber lediglich in der Tatsache, daß eine Vorbedingung seiner Auffassung, nämlich die Deformierbarkeit, bei den Alkalihalogeniden vorhanden ist. Das Vorhandensein einer notwendigen Voraussetzung betrachtet also Smekal als hinreichende Begründung seiner Behauptung. — Es soll im folgenden gezeigt werden, daß seine Auffassung nicht nur unbegründet, sondern auch tatsächlich unrichtig ist.

Um die Abhängigkeit der Reißverfestigung von der Deformation darzustellen, tragen wir die Reißfestigkeit  $R$  (krit. Normalspannung) als Funktion der stattgefundenen Abgleitung  $A$  auf. Wir können das tun, indem wir an Kristallstäben verschiedener Orientierung Zerreißversuche anstellen; jeder Stab liefert ein zusammengehöriges Wertepaar der Abgleitung  $A$  (bei der das Zerreißen stattgefunden hat) und der krit. Normalspannung  $R$  in der Reißebene (wir beschränken uns einfachheitshalber auf Ausgangsorientierungen, bei denen die betätigten Gleit- und Reißebenen je einer Parallelschar angehören; kompliziertere Fälle ergeben für den hier verfolgten Zweck prinzipiell nichts Neues). Die so erhaltene  $R$ - $A$ -Kurve schneidet die  $R$ -Achse in einer Höhe, die die kritische Normalspannung bei Abwesenheit der Reißverfestigung darstellt.

Nun ergibt sich ein sehr einfaches Kriterium dafür, ob es möglich ist, den Joffé-Effekt entsprechend der Smekalschen Auffassung auf »normale Verformungs- und Verfestigungsvorgänge«, also auf die Reißverfestigung, zurückzuführen oder nicht. Wenn die Erhöhung der Reißfestigkeit bei der Ablösung nur der Reißverfestigung infolge Plastizitätsbeeinflussung zuzuschreiben ist, dann darf ein Kristallstab undehnbarer Orientierung keinen Joffé-Effekt zeigen; die  $R$ - $A$ -Kurve des Ablösungsversuchs muß also die  $R$ -Achse in einer Höhe schneiden, die gleichzeitig die Trockenfestigkeit des Kristalls angibt (genauer gesagt, die  $R$ - $A$ -Kurven der Ablösungs- und der Trockenversuche müssen sich auf der  $R$ -Achse schneiden).

Im Fall von Steinsalz gibt es zwar eine Orientierung (Zugrichtung parallel der Raumdiagonale), bei der keine Dehnung möglich wäre, wenn die

Verformung streng homogen wäre und sich auf die sonst bevorzugte Rhombendodekaedergleitung beschränken würde. In Wirklichkeit haben aber solche »Oktaederstäbe« aus irgendwelchen Gründen doch eine Spur Dehnbarkeit, so daß der Schnittpunkt der für die Rhombendodekaedergleitung geltenden  $R$ - $A$ -Kurve mit der  $R$ -Achse der Beobachtung nicht unmittelbar zugänglich ist. Das ist jedoch keine wesentliche Schwierigkeit, da die Dehnung der »Rhombendodekaederstäbe« (Zugrichtung  $[110]$ ), bei denen Rhombendodekaedergleitung nachgewiesen werden konnte<sup>1)</sup>, so gering ist, daß der entsprechende Punkt ganz in die Nähe der Ordinatenachse fällt<sup>1)</sup>. Es hat sich nun gezeigt, daß die kritische Normalspannung  $R$  im Ablösungsversuch unabhängig von der Orientierung einen konstanten Betrag von rund  $600 \text{ kg/cm}^2$  besitzt<sup>1)</sup>, — für Würfelstäbe ebenso wie für Rhombendodekaeder- und Oktaederstäbe. Die  $R$ - $A$ -Kurve des Joffé-Effektes ist also eine horizontale Gerade; Fig. 1 stellt die Verhältnisse maßstabsgerecht dar<sup>2)</sup>. Wir sehen, daß die extrapolierte Kurve  $BCD$  die Ordinatenachse in einer Höhe schneidet, die etwa 15mal so hoch ist wie die Trockenfestigkeit des von Sperling<sup>1)</sup> untersuchten Materials und fast 30mal so hoch wie die Festigkeit bester Steinsalzkrystalle.

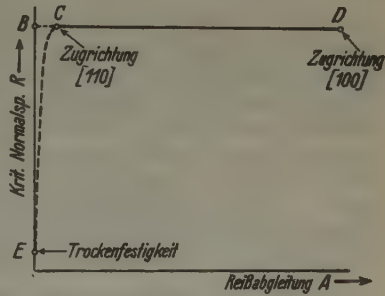


Fig. 1.

Obwohl die Extrapolation ganz sicher erscheint, wollen wir zu ihrer strengeren Begründung die Frage betrachten, ob die Reißverfestigungskurve nicht etwa doch im allerersten Anfangsteil äußerst steil ansteigen und dann konstant werden könnte ( $ECD$  in Fig. 1). Diese Frage erledigt sich sofort, wenn man beachtet, daß man an getemperten Steinsalzwürfelstäben auch im Trockenversuch Dehnungen von mehr als 2 Prozent beobachten kann<sup>3)</sup>, also ungefähr ebensoviel wie die Dehnung der Rhombendodekaederstäbe im Ablösungsversuch<sup>1)</sup>; trotzdem zeigen diese getemperten Kristalle ungetemperten gegenüber eine Festigkeitsverminderung um etwa die Hälfte. Daraus folgt, daß im Anfangsteil der Kurve kein steiler Anstieg stattfinden kann; die horizontale Extrapolation der beobachteten Werte ist also korrekt.

Man kann also mit Sicherheit sagen, daß die  $R$ - $A$ -Kurve des Joffé-Effektes die  $R$ -Achse in einer Höhe trifft, die nicht angenähert der Trockenfestigkeit entspricht; folglich ist sie keine Reißverfestigungskurve und der Joffé-Effekt (sowie die Ablösungsplastizität) kann nicht von Verformungsvorgängen (Reißverfestigung) herrühren, sondern nur die Folge einer primären Festigkeitserhöhung sein (z. B. infolge der Ablösung von Oberflächenrissen).

1) Sperling, G. F., Z. Physik 74 (1932) 476.

2) Der Fig. 1 liegen die von G. F. Sperling, a. a. O. gefundenen Verhältnisse zugrunde.

3) Schmid, E., und Vaupel, O., Z. Physik 56 (1929) 308, insb. Tab. 5.



Die in seiner Replik als »gesicherter Stand des Problems« bezeichnete Auffassung Smekals ist also unrichtig; hierin liegt die Erklärung dafür, daß er mir die »völlige Entstehung« dieses seiner Meinung nach »gesicherten Standes des Problems« vorwirft.

Im Schlußteil der Replik beschäftigt sich Smekal mit meinem Beweis für die Unrichtigkeit seiner Eindiffusionshypothese. Er hält am Wendenburgschen Einwand fest, wonach gesättigte Lösung überhaupt nicht in den Kristall eindringen soll. Er vergißt aber dabei, daß auch reines Wasser in einer Tiefe von weniger als 0,1 mm unterhalb der Kristalloberfläche schon praktisch gesättigt ist und dann folgerichtigerweise nicht weiterdiffundieren würde, da ja die tieferliegenden Teile des Kristalls nicht unterscheiden können, ob die Sättigung schon von vornherein da war oder erst im Laufe des Eindiffundierens entstanden ist! Kann also gesättigte Lösung nicht eindiffundieren, so kann auch das ursprünglich reine Lösungsmittel nur in eine ganz dünne Oberflächenschicht eindringen, da es im Laufe des Einziehens rasch gesättigt wird. Diese dünne Oberflächenschicht ist beim Zerreißen schon längst abgelöst; die darunterliegenden Teile des Kristalls konnten aber, wie man sofort einsieht, niemals mit ungesättigter Lösung in Berührung gekommen sein.

Nachdem Smekal diesen entscheidenden Punkt meiner Beweisführung übersehen hat, ist ein Eingehen auf seine weiteren hiermit zusammenhängenden Erörterungen gegenstandslos.

Zur Stützung der Eindiffusionshypothese führt Smekal an, daß die Festigkeitserhöhung des unbelastet abgelösten Kristalls je nach dem Lösungsmittel mit verschiedener Geschwindigkeit abnimmt; er hält diesen Effekt mit allen Theorien reiner Oberflächenwirkungen für unvereinbar. Diese Folgerung ist jedoch vollkommen unbegründet. Abgesehen von der bekannten Tatsache, daß die Beschaffenheit einer geätzten Oberfläche vom Ätzmittel abhängt, wird ja durch die in den Oberflächenrissen zurückbleibenden Reste des Ätzmittels die Oberflächenenergie der Rißufer und damit die Reißfestigkeit geändert (vgl. z. B. die Griffithsche Formel!).

Schließlich behauptet Smekal, in meiner von ihm angegriffenen Arbeit wäre eine Aussage enthalten, wonach man zum Hervorrufen des Joffé-Effektes eine Schichtdicke von 0,5 bis 1 mm ablösen müsse. Eine solche Aussage wäre allerdings falsch, da man manchmal erheblich mehr ablösen muß, ehe eine wesentliche Zunahme der Zugfestigkeit eintritt. In meiner Arbeit heißt es aber auch richtig, man muß bis zum Erscheinen des Joffé-Effektes »mindestens 0,5 bis 1,0 mm ablösen« — eine Feststellung, die eine bekannte Erfahrungstatsache darstellt<sup>1)</sup>. Smekal hat also hier das entscheidende Wort (»mindestens«) meiner Aussage weggelassen, wodurch diese einen völlig geänderten, und zwar unrichtigen Sinn erhalten hat.

1) Vgl. die Meßergebnisse von Schmid und Vaupel, Z. Physik 56 (1929) 321, Tab. 3; Sperling, G. F., ebd. 74 (1932) 490, Tab. 6, Zeile 3, u. A.



A. Smekal: Schlußwort<sup>1)</sup> zur Erwiderung von E. Orowan.

Die vorstehende Erwiderung fügt den früheren falschen Auffassungen weitere hinzu. Da es offenbar mißlungen ist, die Berechtigung der früher angegriffenen Zitate zu erschüttern, beziehen sie sich nunmehr auf Einzelfragen.

So beruht die vorgebliche »Diskriminierung von Kristallen mit bearbeiteter Oberfläche« auf der davon doch sehr abweichenden und überdies experimentell begründeten Aussage, daß Festigkeitsversuche an solchen Kristallen keine »Rückschlüsse auf die Mitwirkung innerer Kristallbaufehler« zulassen<sup>2)</sup>!

Oder: »Aus dem Rexerschen usw. mikroskopischen Nachweis von Veränderungen in den oberflächennahen Teilen beim Tempern folgt ja noch keineswegs, daß diese Veränderungen mit der Zunahme der Reißfestigkeit zusammenhängen!« In Rexers Arbeit sind aber dies besonders überprüfende Versuche ausdrücklich mitgeteilt<sup>3)</sup>!

Oder: Es wird angegeben, daß das Bestehen von Verformbarkeit »als hinreichende Begründung« für die Reißverfestigungsauffassung der Bewässerungsplastizität der Salzkristalle betrachtet würde — verschwiegen aber bleibt, daß die enorme Verfestigungssteigerung im Bewässerungsversuch aus einem selbständigen, umfangreichen quantitativen Versuchsmaterial mit photographischen Belegen<sup>4)</sup> gefolgert worden ist!

Oder: Es wird eine Figur gezeichnet, die auf anderem Wege weittragende Schlüsse darüber erlauben soll, daß die Bewässerungsfestigkeit eines Kristalls nicht auf Reißverfestigung beruht; dabei wird unterlassen anzugeben, daß die Kurve sinnlos ist, weil die vorliegenden Bestimmungen von Bewässerungstreckgrenzen<sup>5)</sup> als Höchstwerte für Rhombendodekaedergleitung — deren Winkelbereich genau bekannt ist<sup>6)</sup> — eine Spannung von 50 kg/qcm ergeben haben, so daß damit eine Mindest-»Reißverfestigung« von 50 auf 600 kg/qcm für den Bewässerungsversuch nachgewiesen ist.

Oder: Es wird zum zweiten Male versäumt, hervorzuheben, daß die merkliche Eindiffusion von Wasser aus ungesättigter Salzlösung in Salz-

1) Schlußbemerkung der Redaktion. Die Redaktion hat, nachdem eine Einigung in den Sachfragen leider nicht möglich war, mit dieser Antwort von Herrn Prof. A. Smekal von sich aus Schluß der Diskussion erklärt.

P. Niggli.

2) Dies ist nämlich der Inhalt der zitierten Anmerkung! Vgl. Z. Physik 83 (1933) 344, Anm. 1.

3) Rexer, E., Z. Physik 75 (1932) 779 oben.

4) Sperling, G.F., Z. Physik 74 (1932) 476, §§ 5, 6, 7, 10, Figg. 5—8 auf S. 488.

5) Dommerich, S., Z. Physik 90 (1934) 190, Tabelle 1.

6) Dommerich, S., Z. Physik 90 (1934) 192, Fig. 1. Hier finden sich auch die Unterlagen dafür, warum »Oктаederstäbe aus irgendwelchen Gründen doch eine Spur Dehnbarkeit« haben. Diese Dehnbarkeit ist so bedeutend, daß K. H. Dommerich, Z. Physik 80 (1933) 248, dafür sogar erhebliche Einschnürungen (Querschnittsverminderungen) fand — alles beruhend auf plastischer Verformung durch Gleitung nach Würfelflächen.

kristalle eine experimentelle Tatsache darstellt<sup>1)</sup>, die mit Argumenten nicht ungeschehen zu machen ist — und daß das Ausbleiben äußerer Eindiffusion aus gesättigter Lösung über eine zwingende theoretische Begründung verfügt, die mit der thermischen Fortbewegung einmal im Kristallinneren vorhandener »gesättigter Lösung« nicht in Widerspruch steht.

Oder: Es wird nochmals besonders betont, daß für den Eintritt des »Joffé-Effektes« die Ablösung von mindestens 0,5 bis 1 mm Kristallschicht notwendig sei — aber es bleibt unbetont, daß die Orowansche Theorie ein »größer als« 0,5 bis 1 mm nicht begründet hat und daß das »mindestens« Kristallquerschnitten von 1 qmm hilflos gegenübersteht!

Diese Liste könnte ohne weiteres auf das Doppelte verlängert werden; doch zeigt sie bereits in der vorstehenden Form ausreichend, daß der Kritiker die einschlägigen experimentellen Tatsachen nicht kennt oder nicht berücksichtigt hat. Eine fruchtbare Diskussion auf dieser Grundlage ist unmöglich. Ich bedauere, daß ich zu der vorstehenden gezwungen worden bin<sup>2)</sup>.

Die von mir seinerzeit gegebene Darstellung des Sachverhaltes wird unverändert aufrechterhalten.

16. Oktober 1935.

### Diskussion zum Artikel: G. Kalb, Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten.

L. Royer (Alger): Suivant G. Kalb »pour déterminer la symétrie du cristal à partir de ses propriétés géométriques, on peut faire appel, soit aux faces dites vicinales qui prennent naissance lors de la croissance du cristal, soit aux faces qui limitent les figures de corrosion (naturelles ou artificielles) lors de la décroissance du cristal (p. 408). Toutes les fois que ces faces (vicinales ou de corrosion) n'appartiennent pas à des formes restreintes, elles permettent de définir avec certitude et sans ambiguïté la symétrie vraie (ou minima) du cristal (p. 407).«

Il est entendu que j'appelle formes restreintes celles dont la face déterminante offre avec les axes de symétrie du système, des relations spéciales,

1) Barnes, R. B., Physic. Rev. (2) 44 (1933) 898—902; Quittner, F., und Smekal, A., Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 162; Physik. Z. 32 (1931) 187.

2) Hier die Berichtigung einer Flüchtigkeit, deren ich mich schuldig zu bekennen habe. Im ersten Satze von »I. Historisches« meiner früheren Erwiderung ist durch die gewählte Kürze versehentlich zum Ausdruck gekommen, das Griffith nur Oberflächenrisse berücksichtigt habe. Das ist nicht zutreffend; erst in Verbindung mit seinen Versuchen an ultrafesten Glasfäden wird bei ihm eine Bevorzugung von Oberflächenrisen eingeführt. Erst eine Anzahl seiner Nachfahren, vor allem Joffé und dann Orowan, hat die ausschließliche Bedeutung von Oberflächenkerben für die Festigkeitseigenschaften zu vertreten gesucht — obgleich die Technik zahlreiche Gegenbeispiele kennt und sogar fallweise praktisch anwendet.

soit par exemple que cette face déterminante soit parallèle ou perpendiculaire à l'un des axes de symétrie.

Or, cette proposition de G. Kalb n'est exacte que dans une certaine mesure et en particulier en ce qui concerne les figures de corrosion, elle ne s'applique pas à tous les cas possibles.

J'ai en effet montré sur de nombreux exemples<sup>1)</sup> que lors de la corrosion d'un cristal, la symétrie des formes de dissolution (figures de corrosion) n'est pas régie par la seule symétrie du cristal en expérience, mais dépend également de la symétrie du milieu.

Il me semble hors de doute qu'il résulte des expériences que j'ai décrites dans le mémoire cité ci-dessus et auquel je renvoie pour plus de détails que la symétrie des figures de corrosion résulte à la fois de la symétrie du cristal et de celle du milieu.

G. Friedel et R. Weil<sup>2)</sup> ont tiré de mes observations d'autres conséquences précisées dans une note. Ces auteurs établissent en particulier que les formes de dissolution ou les formes de croissance présentent la même symétrie que le cristal uniquement quand le milieu dans lequel le cristal croît ou décroît est constitué par un fluide amorphe et isotrope possédant une symétrie sphérique complète (milieux amorphes isotropes dits inactifs).

Par contre la symétrie des formes de croissance et de dissolution comporte bien tous les axes de symétrie du cristal, mais ne possède ni plan, ni centre de symétrie toutes les fois que le milieu a la symétrie sphérique holoaxe (milieux amorphes isotropes dits actifs).

Dans ce deuxième cas la symétrie des formes de croissance ou de dissolution est moindre que celle du cristal; l'étude de ces formes seules constitue un caractère trompeur de la symétrie du cristal.

La proposition de G. Kalb n'est donc exacte qu'à condition que la croissance du cristal ou sa décroissance ait lieu dans un milieu amorphe isotrope inactif. C'est peut-être le cas le plus fréquemment réalisé en ce qui concerne les minéraux naturels, mais ce n'est certainement pas la règle générale.

J'ai en particulier montré<sup>3)</sup> que les substances humiques et les huiles minérales brutes peuvent agir comme un milieu actif et faire conclure de ce fait par l'étude des formes de croissance ou de décroissance à une symétrie moindre que celle qui est propre au cristal.

En particulier, toutes les fois que l'on n'est pas absolument certain que le ou les milieux qui ont pu agir sur le cristal au cours de sa croissance ou de sa décroissance étaient des milieux inactifs (à symétrie sphérique complète) on ne saurait conclure à l'hémiédrie holoaxe ou à la tétartoédrie d'un cristal même si l'on observe parmi ses formes extérieures une ou plusieurs faces de formes non restreintes appartenant à l'une de ces mériédries.

Dans ces cas, contrairement à l'avis de G. Kalb, l'étude des faces dites vicinales ou des figures de corrosion même si celles-ci appartiennent à des formes non restreintes, ne permet pas de définir sans ambiguïté la

1) Royer, L., Bulletin Soc. franc. Minéral., Livre jubilaire, 1930, 350—374.

2) Friedel, G., et Weil, R., C. R. Acad. Sci. Paris 190 (1930) 243.

3) Royer, L., loc. cit.



symétrie vraie du cristal. Il faut pour cela faire appel à d'autres propriétés telles que la présence ou l'absence de pouvoir rotatoire et de piézo-électricité.

Comme dans la majorité des cas, nous ne connaissons pas d'une manière certaine le milieu dans lequel le cristal a pris naissance dans la nature ou celui qui l'a corrodé pour y faire apparaître des figures de corrosion naturelles, il s'ensuit que l'importance des faces dites vicinales ou des figures de corrosion naturelles pour la détermination de la symétrie vraie du cristal se trouve singulièrement amoindrie.

Par contre, la corrosion artificielle, celle qui ce fait au laboratoire, a dans la recherche de la symétrie du cristal une importance et une valeur bien plus grande. En effet, au laboratoire on dispose du milieu qui attaque le cristal et on connaît la symétrie de ce milieu.

D'après ce qui précède, il suffira de prendre pour corrosif un fluide amorphe et isotrope possédant la symétrie sphérique complète (milieu inactif) pour pouvoir connaître à partir de la symétrie des figures de corrosion la symétrie minima du cristal.

15 janvier 1935.

D. Balarew (Sofia): Das Wachstum des Realkristalls und die Vizinalflächen. Von meinem Standpunkt aus ist der Gedanke von Kalb, daß die Kristalle im allgemeinen durch ihre Vizinalflächen wachsen, ganz zutreffend. Die Vizinalflächen entstehen in erster Linie, weil die Gesetze, nach denen sich die Elementarkriställchen im Realkristall und die Ionen im Idealkristall anordnen, nur im allgemeinen dieselben sind. Für den »Habitus« des Verwachsungskonglomerats werden dabei die festen Bindungen (ihre Dimensionen, ihre Plätze im Verwachsungskonglomerat usw.) eine Rolle spielen. Von diesem Standpunkt aus ist die Entstehung von Vizinalflächen (z. B. an *NaCl*-Kristallen), die Bildung von Steinsalzoktaedern z. B. aus einer Carbamid enthaltenden Lösung, und von Skeletten bei Salzkristallen durch ein und dieselbe Ursache bedingt, nämlich die verschiedene Anordnung bzw. Verwachsung der Elementarkriställchen.

Die Tatsache, daß wir Vizinalflächen bei Mineralen beobachten, führt uns zu der Annahme, daß die Abweichung von der idealen, einfachsten Orientierung im allgemeinen auch eine Notwendigkeit für die Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts in den betreffenden Kristallsystemen ist. Wenn wir uns vorstellen, daß unter gegebenen Bedingungen beim Entstehen und Verwachsen etwa der *NaCl*-Würfelchen eine bestimmte Anzahl (nicht alle) Ecken der Elementarkriställchen unter bestimmtem »Winkel« und in bestimmter Anordnung der Richtung verwachsen sein werden, unter anderen Bedingungen eine andere Anzahl, zudem unter anderen Winkeln und in anderer Anordnung der Richtung, so könnte man die Entstehung von Vizinalflächen erklärlich machen.

27. August 1934.



G. Kalb (Köln): Zu den Bemerkungen von Royer über »die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten« möchte ich prinzipiell zugeben, daß meine Betrachtungen selbstverständlich nur für inaktive Medien, in denen die Kristallisation erfolgt, allgemeine Gültigkeit haben können. Aber ich möchte doch glauben, daß die meisten Mineralien aus inaktiven Medien kristallisieren, so daß die Einschränkung meiner Betrachtungen bei natürlichen Kristallarten wegfällt. Wenn wir nämlich bei natürlich geätzten Quarzkristallen beobachten, daß die Ätzfiguren von Rechts- und Linksquarz stets enantiomorph sich verhalten, so spricht diese Erscheinung doch für inaktive Medien; man müßte denn die Annahme machen, daß die Medien gleichzeitig rechts- und linksdrehend waren. Aber dann sollte man doch wenigstens noch einen zweiten, ganz verschiedenen Ätzfigurentyp beobachten, was aber keineswegs der Fall ist.

Aus den Aufsätzen in dem Sonderheft »Ideal- und Realkristall« scheint mir mit Bestimmtheit hervorzugehen, daß es doch Kristalle gibt, die unseren idealen Vorstellungen über den Bau der Kristalle sehr nahe kommen, so daß die Theorien über eine »Sekundärstruktur« der Kristalle zum mindesten in ihrer Verallgemeinerung unbedingt abzulehnen sind. Daß die Inhomogenität der Kristalle in den meisten Fällen eine Tatsache ist, die noch einer Deutung harret, wird jeder Mineraloge ohne weiteres zugeben. Nach meiner Ansicht scheint eine Frage so zu stellen zu sein: Worauf ist es zurückzuführen, daß Kristalle meist eine mit dem Wachstum zunehmende Inhomogenität aufweisen? Oder vielleicht noch besser: Wie kann ein homogener Kristall beim weiteren Wachstum inho-

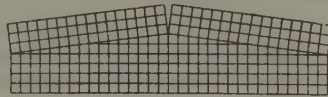


Fig. 1. Deutung der Inhomogenität der Kristalle als Folge von Keimanlagerung auf Vizinalflächen, schematisch bei einem hexaedrischen Kristall dargestellt.

mogen werden? Wenn man zugibt, daß das Wachstum der Kristalle auch durch »Keimanlagerung« erfolgen kann, scheint mir diese Inhomogenität der Kristalle einfach eine Folge der Vizinalerscheinungen zu sein (Fig.).

Selbstverständlich muß ich die Deutung der Vizinalflächen auf Grund des Wachstums der »Realkristalle«, die Balarew ihnen geben will, ablehnen. Wir kommen sonst wieder zu der falschen Vorstellung von Scacchi, daß die Vizinalbildung eine Folge der »Polyedrie« und nicht ihre Ursache ist, wie ich annehme.

25. Juni 1935.

D. Balarew (Sofia): In der Tat erklärt Kalb die Vizinalerscheinung auf ganz dieselbe Weise wie ich, nämlich durch Aufwachsen des Kristalls nicht durch Moleküle, sondern durch Keimanlagerung (nach meiner Auffassung durch Elementarkriställchenanlagerung). Dadurch ist aber die

Vizinalerscheinung in ihrem Wesen nicht erklärt, da die erstere Frage in diesem Falle lautet: Wie können die Kristallkeime bei einem Einschließen von innerlich adsorbiertem Wasser in die Kristalle unendlich lange (bei den Mineralen) als solche in den letzteren beibehalten werden? Die Beantwortung dieser Frage aber steht im Mittelpunkt meiner Theorie.

Ein System aus ganzen einzelnen Kriställchen und dessen Umgebung befindet sich im allgemeinen genügend weit vom Gleichgewicht entfernt, da die Ungesättigtheit der Kanten, der Ecken und ihrer Umgebung an den Kriställchen nicht so groß ist, um die größere Dampfspannung bzw. Löslichkeit der letzteren nach der Gibbs-Thomson- bzw. Ostwald-Freundlichschen Gleichung zu kompensieren. Durch die Entstehung der Verwachsungskonglomerate, speziell der Makrokristalle und der Vizinalflächen findet eine Vergrößerung der in Frage kommenden Ungesättigtheit statt, die dank ihrer Übertragung das System mehr dem Gleichgewicht nähert. In diesem Sinne ist die Vizinalerscheinung eine Notwendigkeit zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts in dem betreffenden Kristallsystem. Der Grad des Auftretens dieser Erscheinung wird von den Bedingungen des Aufwachsens der Kristalle, hauptsächlich von der Art und Weise ihrer Verunreinigung, abhängen.

22. Juli 1935.

### Diskussionsbeiträge zum allgemeinen Thema: Ideal- und Realkristall.

M. Straumanis (Riga, Lettland): Da ein direkter Nachweis der Ursachen einer Mosaik- bzw. einer Sekundärstruktur in Kristallen kaum zu erbringen ist, so ist das Entstehen verschiedener Theorien sehr verständlich. Über solche Beweise läßt sich aber sagen, daß sehr häufig nicht unterschieden werden kann, ob sie primärer oder sekundärer Art sind. Diese Unterscheidung ist aber notwendig, denn davon hängt ab, welcher von den bestehenden Theorien des Aufbaues der Realkristalle der Vorzug zu geben ist. So wachsen unter bestimmten Bedingungen Zn- und Cd-Kristalle in ihrem Dampf, indem sich auf den Basisflächen sechseckige Täfelchen von ziemlich regelmäßiger Dicke (0,0008 mm), ähnlich der Hauyschen Dekreszenz übereinanderschichten. Ist dieser Effekt primärer oder sekundärer Natur? Das heißt, ist das schichtartige Wachstum eine Eigenschaft des Kristalls selber, die unter bestimmten Bedingungen zum Vorschein kommt, oder ist das durch Gründe sekundärer Art, wie Absorptionsschichten, Lockerstellen, Fremdatome, Verzweigungserscheinungen usw. verursacht worden? Im ersten Falle käme die Theorie von Zwicky, im zweiten die von Darwin, Smekal oder Buerger in Betracht. Nimmt man mit Buerger an, die Ursache liege in der Verzweigung des Kristalls, so läßt sich leider sofort die unvermeidliche Frage stellen: warum erfolgt die Verzweigung des wachsenden Kernes in so regelmäßigen Abständen, ist sie primärer oder sekundärer Art? Schließt man sich der Meinung von Smekal an, daß die Ursache der Schichtung beim Wachstum, ebenso die der Gleitung von Kristallpaketen fast gleicher Dicke bei der Deformation,

auf die Ausbildung von Lockerstellen durch Fremdatome zurückzuführen ist, so läßt sich eine ganz ähnliche Frage stellen. Nur wenn man die Ursache dieser Regelmäßigkeit in den Kristall selbst verlegt, vielleicht in der Form eines statistischen Effekts, so ist unser Wissensbedürfnis befriedigt. Dieser Fassung kommt die Theorie von Zwicky am nächsten. Deshalb habe ich in meinen Arbeiten darauf hingewiesen, daß bestimmte Tatsachen mit ihr im Einklang stehen, habe mich aber nirgends auf die Theorie gestützt. Und das aus dem Grunde, weil sich die ganze Angelegenheit des Mosaik-aufbaues (wenn auch mit äußersten Schwierigkeiten) mit Hilfe sehr reiner Kristalle, durch langsames Wachstum hergestellt, prüfen läßt. Sollte es sich erweisen, daß diese Kristalle ganz erheblich andere Eigenschaften besitzen als die gewöhnlichen, z. B. keine regelmäßige Periodizität bei der Deformation und dem Wachstum, so fällt natürlich die Zwicky'sche Theorie. Ersteres ist aber wenig denkbar; ob sich dabei die jetzt von Zwicky entwickelten Grundlagen der Theorie durchsetzen werden, mag dahingestellt bleiben.

2. April 1935.

P. Niggli (Zürich): Die Vorstände mineralogischer Hochschulinstitute wußten von jeher, welche Schwierigkeiten es darbietet, den Physikern zu ihren Messungen Kristalle zur Verfügung zu stellen, die lediglich nach makro- und mikroskopischen Untersuchungsmethoden den an sie gestellten Anforderungen auf Homogenität gerecht werden. Ihnen war auch nur zu gut bekannt, wie schwer den Studierenden der Übergang vom Kristallmodell zum natürlich gewachsenen Kristall fällt, dem alle Unvollkommenheiten des Wachstumsprozesses eigen sind. Das Problem Real—Idealkristall hat sich ihnen täglich gestellt.

Daran, daß der nach den mathematischen Prinzipien des homogenen Diskontinuums gebaute Kristallraum eine Idealvorstellung ist, deren strenge Verwirklichung sich kaum je auf größere Entfernungen hin erreichen läßt, hat wohl nie ein Kristallograph gezweifelt. Ein Aufbauprozeß wie die Kristallisation, der sich aus einer Unmenge von Einzelvorgängen zusammensetzt, kann nicht schematisch verlaufen. Von allen Gesetzmäßigkeiten (homogene Anisotropie, Symmetrie, Rationalitätsgesetz), die zur Raumgittertheorie führten, war wohlbekannt, daß nur Vernachlässigungen durch- aus reeller Abweichungen sie aufzustellen gestattet. Keineswegs war es etwa neu, diese Abweichungen zu systematisieren, nach ihren Ursachen zu forschen. Es genügt, an Mallard und Beckenkamp zu erinnern, die bereits die Hypothese einer Art Mosaikstruktur aufgestellt haben, wozu allerdings in erster Linie Betrachtungen über die Symmetrieverhältnisse, die optischen Anomalien, die Variation gewisser kristallographischer Konstanten den Anlaß boten. Die mikro- und makroskopisch wahrnehmbare Aggregatbildung, Zwillingsverwachsungen usw. sind von Mineralogen eingehend studiert worden in vollem Bewußtsein, daß ihnen bereits in den Anfangsstadien der Kristallisation Bedeutung zukommt. Aufs sorgfältigste wurden auch Variationen des Chemismus, Fremdstoffbeimengungen registriert, an unzähligen Beispielen der Wachstumsprozeß und seine Störungen untersucht. Es mag daher nicht verwundern, daß die Mineralogen größte



Zurückhaltung zeigten, als von physikalischer und chemischer Seite diese Fragen neu aufgegriffen wurden, die vorher ihres beschreibenden und akzessorischen Charakters wegen bei den exakten Naturwissenschaftlern wenig Anklang fanden. Prinzipiell schien es sich um nichts Neues zu handeln, und die Tendenz der Schematisierung sowohl in bezug auf die Art der Realstruktur als auch ihre Wirkungsweise mußte dem, der die ganze Mannigfaltigkeit einigermaßen übersah, verfrüht scheinen. Diese Zurückhaltung war wohl ein Fehler. Einerseits hat unbefangenes Herantreten an die Fragen der Kristallausbildung und des Kristallwachstums unbedingt mancherlei wertvolle neue Einsichten vermittelt, andererseits wurde durch die mangelnde Zusammenarbeit eine terminologische Verschiedenheit verstärkt.

Zunächst was ist Idealkristall und was ist Kristallstrukturlehre. Die Lehre vom homogenen Diskontinuum ist eine rein mathematische Theorie, die von Punktmannigfaltigkeiten und ihren Anordnungen handelt. Der erste Gegensatz zum Kristallaufbau liegt in der Starrheit des Vergleichsbildes gegenüber der Dynamik im wirklichen Kristall, der zweite im Ersatz der Punkte durch höchst kompliziert gebaute »Teilchen«. In manchen Kristallen sehen wir bereits aus dem Anordnungsverhältnis, daß Teilchen, die nach dem groben chemischen Einteilungsverfahren als gleich (gleiche Atomart) bezeichnet werden müssen, im Kristall ungleichwertig sind, z. B. verschiedene Bindungsarten besitzen. Berücksichtigen wir das Methodische der Kristallstrukturbestimmungen, so ergibt sich zudem, daß es höchst ungerechtfertigt ist, Teilchen in jeder Beziehung als gleichwertig anzunehmen, die nach Periodenbestimmung und Symmetrie des einfachsten, auf homogenes Diskontinuum bezogenen Vergleichsbildes dies sein sollten. Wir brauchen nur zu erinnern, wie in Mischkristallen in dieser Beziehung oft nicht einmal Unterschiede zwischen Atomen verschiedener Valenzbetätigung bemerkbar sind. Das Vergleichsbild gibt uns eine höchst rohe, auf einfachste Art berechnete, viele Ungleichheiten außer acht lassende, rein statistisch zu bewertende Übersicht. In allen jenen Fällen, in denen es, wie z. B. bei den meisten der sogenannten »strukturempfindlichen« Eigenschaften, auf lokale Unterschiede im Verhalten von Teilchen oder Teilchengruppen ankommt, muß eo ipso das raumgitterartige Vergleichsbild außerstande sein, das Verhalten zu erklären. Wenn Atome, Ionen oder Moleküle zum Kristall zusammentreten, so haben sie eine lange »Lebensgeschichte« hinter sich. Ihr momentaner Zustand ist vielleicht dadurch in teilweise irreversibler Weise, sicherlich aber durch die momentanen Verhältnisse bedingt und infolgedessen variabel. Ein einziges raumgitterartiges oder vagabundierendes Fremdatom muß im Umkreis röntgenographisch meist nicht erkennbare Veränderungen erzeugen. Wollen wir alle derartigen Möglichkeiten bereits Kristallbaufehler nennen? Wenn ja, dann ist eines gewiß: Idealkristalle gibt es nicht. Aber ist dies trotz der technischen Bedeutung so bemerkenswert, um dem »Ideal« das »Real« so prononciert gegenüberzustellen, gilt in einer analogen Weise dies nicht auch für die meisten Gesetze, die sich nicht auf ein elementares Ereignis beziehen, sondern auf statistische Regelmäßigkeiten? Ist es nicht einfacher zu sagen, das entworfene Kristallstrukturbild ist seinem Wesen und der Bestimmungsmethode nach außerstande, gewisse Eigenschaften



zu erklären, weil es bewußt vom individuell Lokalen, von Schwan-  
kungserscheinungen absieht.

Sofern es möglich ist, derartige Abweichungen experimentell zu ver-  
stärken oder abzuschwächen, so öffnet sich naturgemäß ein Weg, deren  
Einfluß auf das Verhalten der Kristalle abzuschätzen. Die technische Be-  
deutung solcher Versuche ist groß, dabei darf jedoch nicht das relativ Grobe,  
Sinnenfällige gegenüber dem versteckter Liegenden, vielleicht Primären ohne  
weiteres als ausschlaggebend betrachtet werden.

Die Kristallstrukturlehre als Ganzes umfaßt naturgemäß nicht nur  
die Lehre vom homogenen Diskontinuum in sich, sondern die reelle Mannig-  
faltigkeit, die durch das geometrische Bild der Raumgitter lediglich sche-  
matisiert wird. Gewiß kann man auch die Abweichungen schematisieren,  
aber dann ist das ganze große Erfahrungsmaterial der Mineralogen zu berück-  
sichtigen. Es erneut zu bearbeiten unter besonderer Berücksichtigung der  
Art der Kristallisationsprozesse und der Abhängigkeit vom »Idealbauplan«,  
ist eine große Aufgabe, die durch zu frühzeitige Schlußfolgerungen nicht  
gefördert wird. Bereits die Neigung zur Mischkristallbildung, zur Variation  
im Verhalten an sich gleichartiger Teilchen (ganz abgesehen von Isotopie),  
zur Einlagerung von Fremdatomen in Gitterlücken ist von der Art des  
Kristallisationsprozesses und der Zusammensetzung der Kristallart ab-  
hängig. Gesetzmäßigkeiten lassen sich erforschen, es läßt sich voraussagen,  
welche Kristallarten regelmäßig zu derartigen komplexen Strukturbildungen  
neigen. Die Konstatierung einer derartigen Tatsache bedeutet jedoch sicher  
noch nicht deren unbedingte Notwendigkeit, bedeutet nicht die thermo-  
dynamische Inferiorität des Idealbauplanes. Dem Mineralogen ist wohl-  
bekannt, daß gewisse Mineralien regelmäßig zu Zwillingbildung, zu Aggregat-  
bildungen neigen, oft derart, daß fast jeder »Kristall« ein Sammelindividuum  
darstellt, während andere weit homogeneren Eindruck erwecken. In vielen  
Fällen ist es heute schon möglich, diese Tendenzen auf Eigentümlichkeiten  
der Strukturanlage zurückzuführen. Schon das einfache schematische  
Strukturbild besteht ja häufig aus in Spiegel- oder Drehstellung zueinander  
stehenden Baumotiven, so daß von einer bis zur Dimension der Gitterab-  
stände hinuntergehenden Zwillingbildung gesprochen werden kann. Sicher-  
lich werden, besonders bei etwas rascher Kristallisation, die verschiedenen  
Orientierungsmöglichkeiten nicht immer gleichmäßig benutzt werden. Das  
bis in kolloidchemische Dimensionen eingehend behandelte Problem der  
Zwillingbildungen tritt dann bereits im Gitteraufbau in Erscheinung.  
Mallard und Beckenkamp haben im Grunde genommen in ihren Struktur-  
theorien diese Art der Aggregatbildung behandelt, manche ihrer auf sorg-  
fältigen Beobachtungen beruhenden Angaben haben sich insofern bestätigt,  
als in den genannten Fällen (z. B. Quarz) das Baumotiv auch nach den  
Strukturbestimmungen niedrigere Symmetrie hat als die resultierende  
Symmetrie des zugeordneten idealen Raumsystemes. Daß das bereits viel  
früher abgeleitet werden konnte, zeigt, daß die übergeordnete mögliche  
Anordnungssymmetrie sich nicht immer einstellt. Sicherlich ist es z. B.  
auch strukturbedingt, daß im Quarz die bekannten (wie noch unveröffent-  
lichte Röntgenuntersuchungen zeigen) bis zu kleinsten Dimensionen her-  
untergehenden gewundenen Aneinanderreihungen entstehen.

Die Übertragung des Bildes eines homogenen Diskontinuums auf einen gegebenen Kristall ist schon deshalb an sich unzulässig, weil alle geometrischen Gesetzmäßigkeiten die unendliche Ausdehnung des Kristallraumes voraussetzen, jeder Realkristall aber endliche Größe hat, also höchstens im Innern sich grob angenähert raumgitterartig verhält. Gerade die Begrenztheit seines Wachstums, wie sie sich normalerweise einstellt, ist ein Zeichen dafür, daß die Idealvorstellung vom homogenen Diskontinuum versagt. Dazu kommt nun, daß jedes zu untersuchende Kristallindividuum etwas Gewordenes, Gewachsenes ist, so daß auch die im Inneren liegenden Stellen einmal Randstellen unvollständiger Einordnung, vielleicht sogar Fehlbaustellen waren. Kräfte, die am Kristallindividuum von außen angreifen oder auf ehemalige fossilisierte, tiefer gelegene, gestörte Randpartien wirken, werden Effekte erzeugen können oder müssen, die aus der Theorie des ins Unendliche reichenden homogenen Kristallraumes nicht direkt abzuleiten sind. Der Wachstumsprozeß der Kristalle ist zudem ein intermittierender, vielphasiger. Das ist durchaus nicht eine neue, sondern eine den Mineralogen durch Beobachtungstatsachen geläufige Erkenntnis. Einmal wird bei den heutigen Überlegungen, die zumeist den seltenen Fall der Kristallbildung aus Ionen oder einfachen Molekülen eines Dampfes zum Vorbilde nehmen, zu wenig beachtet, daß ein Aggregatwachstum im ultramikroskopischen Gebiet durch Vereinigung oder Anlagerung von Kristallkeimen durchaus nicht selten ist. Daß dabei sehr häufig nur subparallele Orientierung oder zwillingsartige Verwachsung mit gestörten Anwachsstellen resultieren kann, ist selbstverständlich. Aber auch beim einfachen Wachstumsprozeß durch molekulare bzw. ionistische Anlagerung besteht normalerweise der Vorgang in zweierlei: 1. Ausbreitung einer Schicht, 2. Keimbildung auf der Schicht, die wieder von Schichtvervollständigung begleitet ist.

Das ist die Vorstellung, die heute besonders durch die Überlegungen von Kossel und Stranski bekannt geworden ist, jedoch kristallographischen Darlegungen im Prinzip stets zugrunde lag. Allerdings haben seit langem die Kristallographen betont, daß nicht jede Grenzfläche als solche erhalten bleibt bzw. während des Wachstums sich innerhalb gewisser Variationsgrenzen immer und immer wieder rekonstruiert (parallel nach außen verschiebt). Es sei nur an die Ausführungen des Referenten im Lehrbuch der Mineralogie Bd. I, Seite 636 bzw. 642 erinnert, wobei auf die Untersuchungen Miers hingewiesen wurde. Wenn neuerdings Stranski Flächen als wiederholbar oder nichtwiederholbar wachsend bezeichnet, je nachdem ob ein bestimmter Typus der Feinstruktur der Oberfläche gewahrt bleibt oder nicht, so scheint diese Bezeichnung nicht günstig zu sein, da sie in erster Linie sich darauf beziehen sollte, ob überhaupt als Ganzes die Grenzflächenneigung angenähert erhalten bleibt oder nicht. Die Wiederholungsmöglichkeit einer einmal gegebenen Oberflächenstruktur bei im ganzen gleicher Grenzflächenlage ist erst eine sekundäre Erscheinung, die vorläufig experimentell noch nicht verifiziert werden kann, nur aus einfachen physikalischen Überlegungen theoretisch geschlossen wird. Dadurch nun, daß sich beim Kristallwachstum ein relativ rasch verlaufender Schichtenausbreitungsvorgang und eine Neuanlagerung auf ein Schichtelement überschneiden (denn es wird bei großen Kristallen kaum je die ganze Schicht ausheilen,

bevor auf einen bereits gebildeten Teil ein neuer Ansatz erfolgt), werden Baufehler (Überschichtungen vor vollständiger Anheilung) kaum zu vermeiden sein. Man müßte es eigentlich als Wunder bezeichnen, wenn die Anlagerung Schritt für Schritt erfolgen würde. Was die Flächenanlage, die äußere Kristallmorphologie, selbst betrifft, so darf man auch hier die schönen einfachen Überlegungen von Kossel und Stranski nicht zu sehr überschätzen. Das Problem der Wachstumsgestalten ist ein Problem, das in erster Linie statistisch zu bearbeiten ist. Die Summe der Einzelprozesse, die in Frage kommen, die Variation des Zustandes des die Kristallisation erzeugenden Mediums zwingen dazu. Wesentlich an den Ansätzen von Kossel und Stranski ist die Bedeutung, die den Bindungsrichtungen zukommt, wird doch schematisch verlangt, daß an den Grenzflächen die Teilchen mindestens halb so fest gebunden seien wie im ganzen Kristall. Das prüft man dadurch nach, daß die Bindungsrichtungen der ersten Sphären gezählt werden, mindestens die Hälfte muß abgesättigt sein.

Im Prinzip ist diese Betrachtungsweise analog derjenigen des Referenten, der mit anderen Kristallographen die Bedeutung der Bindungsrichtungen (Zonen) hervorgehoben hat im Gegensatz zu der Anschauung, nach der die Belastungsverhältnisse der Grenzflächen maßgebend sein sollen. Dabei zeigt das große statistische Vergleichsmaterial, daß bei der Flächenentwicklung unbedingt noch ein anderes Prinzip maßgebend ist. Es kommt nicht nur darauf an, daß ein wesentlicher Teil der Bindungen abgesättigt ist, d. h. die Fläche mit wichtigen Bindungsrichtungen Winkel  $\leq 90^\circ$  bildet, sondern auch, daß in den wiederholbaren und häufig auftretenden Grenzebenen solche Bindungen liegen. Das ist das Gesetz des Zonenverbandes, das sich durch Projektionsverfahren (siehe z. B. die Arbeit über Quarzmorphologie in Bd. 63 dieser Zeitschrift) ausgezeichnet darstellen läßt. Es spielt also auch die rasche Schichtausbreitung eine wichtige Rolle. Was übrigens den verschiedenen Charakter der Grenzebenen betrifft, so wird er durch die sogenannte  $\Delta$ -Schichtdicke weitgehend charakterisiert. Es gelang bei Steinsalz<sup>1)</sup> und bei Anatas<sup>2)</sup> damit Gesetzmäßigkeiten zu erfassen, die mit der einfachen Vorstellung der halben Bindungsarbeit nicht ableitbar sind. Man darf in Hinsicht auf die Wachstumsvorgänge trotz der unzweifelhaft originellen und wichtigen neueren Beiträge die Komplexheit des Problems und den großen mineralogischen Erfahrungsschatz nicht vernachlässigen. Auch in bezug auf die Wachstumsgestalt verhält sich der Kristall nicht ideal, der Formenschatz ist größer als die »Möglichkeiten«, deduziert aus einfachen physikalischen Vorstellungen. Trotzdem wird auch hier die Schemavorstellung der rationalen einfachen Flächenanlage stets eine der Grundlagen bleiben. Die Vizinalenbildung ist gesetzmäßig aber trotzdem für uns eine Erscheinung zweiten Ranges. So wenig der Realkristall die Bedeutung der Idealvorstellung des Raumgitteraufbaues beeinträchtigt, so wenig darf der extreme Standpunkt eingenommen werden, das Rationalitätsgesetz sei für die Wachstumsmorphologie als erledigt zu betrachten. Immer gilt es sich bewußt zu werden, auf was für Voraussetzungen sich die schematische

1) Z. anorg. allg. Chem. 94 (1916)

2) Z. Kristallogr. 58 (1923) (1924) 59.



Darstellung stützt und weshalb diese Voraussetzungen infolge der Komplexheit des Aufbauprozesses ungültig werden. Dabei ist gerade für das Wachstum die Kenntnis des Zustandes der Stoffe in den Schmelzen, Lösungen und Dämpfen vor der Kristallisation von größter Bedeutung. Vorgebildete Konfigurationen können Überlegungen, die sich nur auf das bereits fertige Strukturmodell stützen, hinfällig werden lassen.

Gewiß ist es von allergrößter Bedeutung, die einfache Schemavorstellung des homogenen Diskontinuums und seines Aufbaues aus Elementarbausteinen durch die tatsächliche Strukturlehre mit allen ihren von Einzelvorgängen abhängigen Akzessorien zu ersetzen. Gewiß ist es notwendig, die Einflüsse derartiger Abweichungen und deren Wirkungsweisen zu präzisieren, zu erforschen. Die Aufsätze des Heftes Ideal- und Realkristall haben dazu ja wertvolle Beiträge geliefert. Nur muß man sich dabei der ganzen großen Mannigfaltigkeit, wie sie z. B. in der Erscheinungswelt der Mineralien zutage tritt, bewußt sein. Und wenn Widersprüche gegenüber Theorien auftreten, ist zuerst nachzuprüfen, ob die Grundlage dieser Theorien überhaupt derartige sind, daß aus ihnen auf die beobachtbaren Phänomene geschlossen werden darf. Neuordnung des Beobachtungsmaterials, experimentelle Vervollkommen, Eingehen auf Einzelheiten, die zunächst belanglos erscheinen, sind wichtiger als frühzeitige Festlegung auf Sondertheorien, die aus der Komplexheit nur einen möglichen Fall herausgegriffen haben. Wesen und Ziele der beschreibenden Naturwissenschaften, für die jedes Individuum ein Studienobjekt darstellt, bilden für die Lehre von den »Realkristallen« die Grundlage.

Neuerdings stellt man (siehe z. B. W. Kleber<sup>1)</sup>) der »klassischen« Kristallographie eine »nichtklassische« gegenüber, die vom Realkristall handelt. Dabei wird der Referent als typischer Vertreter der ersteren hingestellt. Es genügt wohl folgender Passus aus der 1920 erschienenen »Geometrischen Kristallographie« (Seite 552) zu zitieren, um dies zu widerlegen:

»So ist es denn auch durchaus nicht ausgeschlossen, daß wir im groben makroskopischen, vielleicht sogar im bis jetzt feinsten Verfahren Symmetrieverhältnisse konstatieren, die in Wirklichkeit vom Diskontinuum nur ungefähr erfüllt sind oder bloß durch gegenseitigen Ausgleich als solche erscheinen. Derartige Pseudosymmetrien sind ja oft ihrer Natur nach noch zu erkennen, die Grenze der Unterscheidungsmöglichkeit hängt aber natürlich von den Beobachtungsmethoden und ihren meist bis jetzt nicht bestimmten Eindringungstiefen ab. Kristalle werden auch selten oder vielleicht nie als Diskontinua völlig homogen sein, es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß gerade eine ‚Pathologie der Kristalle‘ später wichtige Aufklärungen über die Vorgänge der Kristallisation und der Bewegungen im festen Zustande geben wird. Durch derartige Erwägungen wird naturgemäß am prinzipiellen Standpunkte nichts geändert, nur die spezielle Vergleichung von Strukturen mit bestimmten Kristalltypen wird durch sie getroffen.

Von allen derartigen Pseudosymmetrien und Pseudohomogenitäten besitzen die durch gesetzmäßige Zwillingsbildung hervorgerufenen das

1) Kleber, W., Neuere Fragen zu den Grundlagen der Theoretischen Kristallographie. Naturwiss. 23 (1935) 606.



größte Interesse der Kristallographen. Wir betrachteten bis jetzt nur Strukturen, denen eine einzige überall gleich orientierte Translationsgruppe zugrunde liegt. Es kann aber auch sein, daß in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen Homogenitätsgrenzen vorhanden sind, denen gegenüber die Translationsgruppe gesetzmäßig verschieden orientiert ist.»

Hier ist die Entwicklung der letzten 15 Jahre wohl ziemlich richtig vorausgesagt worden. Ein Unterschied besteht gegenüber den Ansichten Klebers wohl nur in der Bewertung der Abweichungen von der »klassischen« Lehre der Kristalle. Das Wort »Pathologie« läßt erkennen, daß die Idealvorstellung erste Grundlage zu bleiben hat. Das schließt nicht aus, daß »ein langsames Übergehen von den kausalen zu statistischen Prinzipien« notwendig wird. Der Referent glaubt diesen Vorgang selbst (Flächenstatistik, Statistik im Gitterbau) vorbereitet zu haben, was es begreiflich macht, daß er den Gegensatz »klassisch und nichtklassisch« weit weniger fundamental findet als jüngere Kristallographen.

A. Smekal (Halle): Die Ausführungen von Herrn Niggli betrachten das allgemeine Problem vom mineralogisch-kristallographischen Standpunkte aus. Von dieser Seite her ist es gewiß sehr berechtigt zu mahnen, daß »Wesen und Ziele der beschreibenden Naturwissenschaften, für die jedes Individuum ein Studienobjekt darstellt«, »für die Lehre von den ‚Realkristallen‘ die Grundlage« zu bilden haben. Ebenso begrüßenswert ist die Aufforderung, »das ganze große Erfahrungsmaterial der Mineralogen erneut zu bearbeiten unter besonderer Berücksichtigung der Art der Kristallisationsprozesse und der Abhängigkeit vom ‚Idealbauplan‘«. Der Schatz an einschlägigem Erfahrungswissen, der im mineralogischen und petrographischen Schrifttum enthalten ist, erscheint bereits dem darum bemühten Nichtmineralogen unentbehrlich — sei es, daß er ausgereiften Tatsachenfeststellungen begegnet, sei es, daß er sich wenigstens bestimmten Fragestellungen gegenüber sieht. Wieviel ertragreicher könnte das mineralogische Erfahrungswissen noch gestaltet werden, wenn es durch die Hand mineralogischer Fachgenossen im Nigglistischen Sinne einer Neubearbeitung unterzogen werden würde!

Wollen wir das allgemeine Problem von einem allgemeinen Standpunkte aus betrachten, dann zeigt sich, daß es ein typisches Beispiel darstellt für die Einheit der exakten Naturwissenschaften. Mineralogie und Petrographie, Chemie und physikalische Chemie, Physik und Technik haben an ihm in gleicher Weise Anteil und es ist sicher am förderlichsten, die Bedeutung eines oder mehrerer dieser Fachgebiete dafür weder besonders hervor- noch zurückzudrücken. Die Mineralogie und Petrographie liefern uns Erfahrungsgrundlagen vornehmlich an den ohne unser Zutun entstandenen Naturkörpern; im nachschaffenden Experiment begegnen sie sich mit der Chemie in der beschreibenden Untersuchung gereinigter Stoffe. Die Chemie vermittelt uns Einblick in die wirkliche Mannigfaltigkeit der Festkörper und ihre Zustandsbedingungen. Die Physik gibt mit ihren experimentellen und theoretischen Methoden und den Erkenntnissen der Atomphysik das Rüstzeug für die tiefsten Einblicke in den Kristallbau. Die Technik endlich lenkt unseren Blick von den unwillkürlich bevorzugten, unserem

Verständnis sich leichter erschließenden »strukturunempfindlichen« Eigenschaften auf die Gesamtheit aller Festkörpereigenschaften, die sie sämtlich gleichmäßig zu beachten und zu nützen genötigt ist; ihr ungeheures Tatsachenmaterial beansprucht nicht weniger als das der Mineralogie und Petrographie umfassende Berücksichtigung. — Es liegt auf der Hand, daß die Probleme des festen Zustandes nur durch das Zusammenwirken aller dieser Fachgebiete der Lösung näherzubringen sind, wie auch viele der bisherigen gesicherten Ergebnisse mehr oder minder deutlich diesem Zusammenwirken zu verdanken sind.

Der Zweck dieser Zeilen ist es, den Leserkreis dieser Zeitschrift im angedeuteten Sinne für die bewußte Zusammenarbeit mit den anderen Fachgebieten interessieren zu wollen. Vielleicht sind die Schwierigkeiten, die sich solcher Zusammenarbeit entgegenstellen, doch in erster Linie sachlicher Natur und nicht so sehr im Terminologischen gelegen, an das Niggli mehrfach Bedenken knüpft. Allerdings besitzt die Terminologie gelegentlich störende Eigenentwicklung; der aus bestimmter Veranlassung gewählte, anspruchslose Terminus kann sich selbständig machen und Bedeutungen erhalten, die dem Urheber fernlagen.

Eine fruchtbare Entwicklung hat stets erfordert, die unübersehbare Fülle der Erscheinungen zu ordnen und zu vereinfachen. So hat es sich wohl endgültig und auf allen vorhin genannten Fachgebieten als unmöglich herausgestellt, die Probleme des festen Zustandes in ihrer vollen Breite auf einmal anzugreifen: man hat den Einkristall als Studienobjekt ausgezeichnet. Für die vorhin befürwortete Zusammenarbeit bedeutet diese Entwicklung eine grundlegende Voraussetzung, durch deren Festhalten mineralogische und technologische Probleme höherer Ordnung zunächst auf ihre Ursprungsgebiete verwiesen bleiben können.

27. Juni 1935.

---

## Über das Osmiridium III. (Röntgenographische Untersuchungen.)

Von O. E. Swjaginzew und B. K. Brunowsky in Moskau.

Bei der Fortsetzung unserer röntgenographischen Untersuchungen des Osmiridiums<sup>1)</sup> sind wir von der Untersuchung fein kristallinen Materials zu der von Einkristallen übergegangen. Als Untersuchungsobjekt dienten uns gut ausgebildete Kristalle aus den Miasser und Neviansker Bezirken, die aus einem umfangreichen Ausgangsmaterial herausgelesen worden waren. Der Habitus dieser Kristalle ist vom einen von uns in

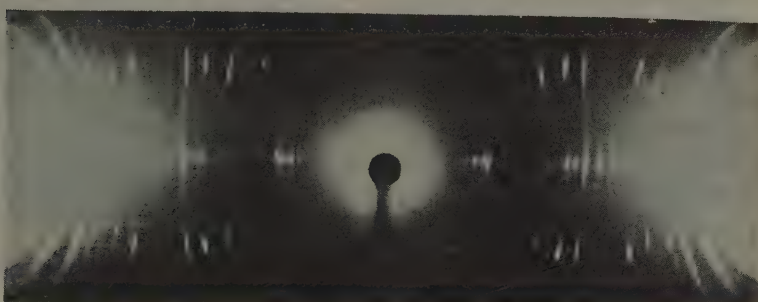


Fig. 1. Drehdiagramm um die *c*-Achse von einem Osmiridiumkristall.

dem ersten Artikel beschrieben worden<sup>2)</sup>. Zur Ermittlung der Identitätsperiode längs der kristallographischen Achsen wurden entsprechende Drehkristallaufnahmen von mehreren Kristallen verfertigt. In Fig. 1 ist als Illustration ein Diagramm abgebildet. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, daß man es mit einer Faserstruktur zu tun hat. Um diese besser zu erkennen, vergleiche man bei Böhm<sup>3)</sup> das Drehdiagramm um die Faserachse («*c*»-Richtung) von braunem Glaskopf.

### 1. Die Untersuchung des Osmiridiums nach der Drehkristallmethode.

Diese Methode ist schlecht geeignet zur quantitativen Erfassung der Faserstruktur, da die Verlängerung der Interferenzpunkte in Richtung der Schichtlinien zweiter Art auch durch andere Gründe hervorgerufen werden kann, so z. B. wegen fehlerhafter Justierung des Kristalls, großer

1) Swjaginzew, O., und Brunowsky, B., Z. Kristallogr. **83** (1932) 187.

2) Swjaginzew, O., Z. Kristallogr. **83** (1932) 172.

3) Böhm, J., Z. Kristallogr. **68** (1928) 567.

Ausdehnung desselben in Richtung der Drehachse und kleiner Dimension in der Querrichtung usw. Eine genaue Prüfung der erhaltenen Diagramme gestattet jedoch folgende Aussagen:

Im Innern der gut ausgebildeten Einzelkristalle befinden sich regellos angeordnete kleine Kristalle des Osmiridiums, was durch die Überlagerung der Drehdiagramminterferenzen durch Debye-Scherrer Ringe bewiesen wird.

Der Kristall als Ganzes muß entweder aus einzelnen fast genau orientierten Kristallen bestehen oder aus wenig gegeneinander verschobenen Blöcken zusammengesetzt sein. Als Beweis hierfür dienen die »Schwänze« der Flecken auf der Äquatorschichtlinie. Daß der Grund für die Entstehung dieser »Schwänze« in der Faserstruktur und nicht etwa in einer mißglückten Justierung der Kristalle liegt, folgt aus der Tatsache, daß einige Flecken, die vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls weiter abstehen, eine geringere »Schwanzbildung« aufweisen als solche, die ihm näher liegen. Der Kristall selbst stellt eine flache Lamelle von einigen Zehntel Millimeter dar und muß deshalb bei der Drehung um die Normale zur Fläche scharf umrandete feine Flecken liefern. Aus dem Vergleich der Drehdiagramme ist unmittelbar zu ersehen, daß die Verwackelung der Blöcke oder Kristallite in Richtung der »c«-Achse größer ist als in Richtung der »a«-Achse. Eine Abschätzung der Größe der Verwackelung nach der Länge der »Schwänze« ergibt als Durchschnittswert etwa  $3^\circ$ . Alle Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung hergestellt.

## 2. Untersuchung des Osmiridiums nach der Lauemethode.

Zur quantitativen Ermittlung der Faserstruktur ist die Durchleuchtung des Objekts mit monochromatischer Strahlung nach der Laue-Methode am gebräuchlichsten. Man erhält einen reinen Volumeneffekt,

der Aussagen über das Innere des Kristalls ermöglicht. Die in unserem Besitz befindlichen Kristalle waren aber so dick, daß sogar bei Mo-Strahlung eine zu lange Expositionsdauer erforderlich war. Die Anwendung der Reflexionsmethode eignete sich nicht, da sie wieder nur ein Bild der äußeren Schicht des Kristalls geben würde. In Fig. 2 ist ein mit W-Strahlung erhaltenes Laue-Bild von einem dicken Kristall und in Fig. 3 ein solches von einem dünnen Kristall wiedergegeben. Auf ersterem sind die regellos verteilten feinen Interferenzen — das Resultat

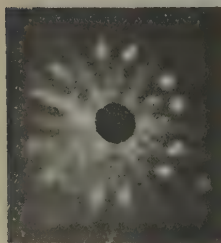


Fig. 2. Lauediagramm von einem dicken Osmiridiumkristall.



der Anwesenheit von unorientierten Kriställchen — gut zu sehen. Das bekräftigt die Aussage, die auf Grund der Drehdiagramme gemacht worden ist. Außer gut ausgebildeten Kristallen besaßen wir auch dünne Spaltblättchen, die ihre äußere Kristallform verloren hatten. In dieser Form ist das Osmiridium genügend dünn, um bei erträglichen Belichtungszeiten mit *Mo*-Strahlung gute Interferenzbilder zu liefern. In Fig. 4 und in Tabelle I ist eine solche Aufnahme und ihre Indizierung angeführt.

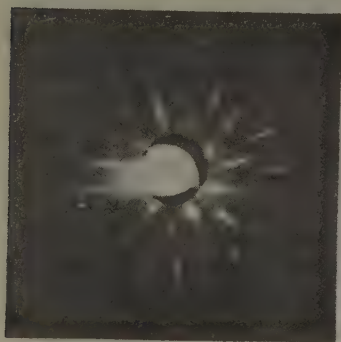


Fig. 3. Lauediagramm von einem dünnen Osmiridiumkristall.

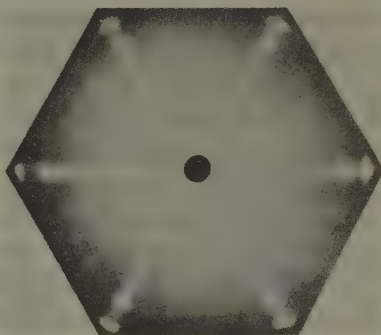


Fig. 4. Lauediagramm (*Mo*-Strahlung) von einem Spaltblättchen des Osmiridiums.

Wegen der Anwendung einer Heyden-Verstärkerfolie hat ein begrenzter Spektralbereich besonders stark auf den Film eingewirkt und dadurch den Charakter einer Linie vorgetäuscht. In Tabelle I sind Flecken solcher Herkunft mit dem Wort »Bremsstrahlung« vermerkt. Um die Richtigkeit dieser Folgerung nachzuprüfen, wurde die effektive Wellenlänge der Bremsstrahlung für die Reflexe (1230), (1120), (2021) und (2023) ausgerechnet und in erster Annäherung gleich gefunden, wobei die erhaltenen Werte gerade in das Gebiet des Intensitätsmaximums

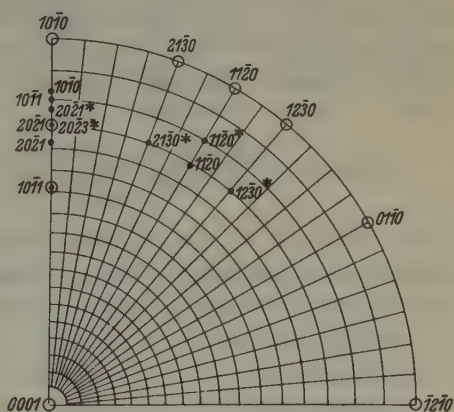


Fig. 5. Stereographische Projektion eines Osmiridiumkristalls.

- Theoretische Lage der Reflexion.
- Dem Röntgenogramm entnommen.
- ★ Bremsstrahlung.

bei Spannungen von 40—45 kV zu liegen kamen. Diese Deutung des Ursprungs dieser Flecken steht in bestem Einklang mit ihrer Lage auf dem Film relativ zu den anderen Reflexen. In Fig. 5 ist die stereographische Projektion der uns interessierenden Flächen für einen Idealkristall des Osmiridiums gegeben; in diese wurden ferner die auf dem Röntgenogramm erhaltenen Reflexe eingezeichnet. Wie aus dieser Zusammenstellung der theoretischen Lage der Reflexe und der experimentell gefundenen hervorgeht, beträgt die größte Abweichung  $18,5^\circ$ . Tab. II enthält die entsprechenden Zahlen und gestattet festzustellen, daß die maximale Abweichung im Bereiche von  $18,5$ — $25^\circ$  liegt.

Tabelle I. *Mo*-Antikathode. Durchleuchtung in der *»c«*-Richtung.Mit Verstärkerfolie.  $D = 5$  cm.

Int.	2r Entfernung zwischen sym- metrischen Flecken in cm	$\vartheta$	Ind.	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Sphär. Koord.	
						$\varrho$	$\varphi$
8	2,77	$7^\circ 45'$	$\beta$ (10 $\bar{1}$ 0)	0,0182	0,0185		
10	3,16	8 45	(10 $\bar{1}$ 0)	0,0232	0,0235	$81^\circ 14'$	$0^\circ$
2	3,64	10 0	(10 $\bar{1}$ 1)	0,0302	0,0300	80	0
0,5	3,51	9 40	(11 $\bar{2}$ 0)	0,0282		80 20	30
2	4,42	11 55	(20 $\bar{2}$ 1)	0,0126		78 5	0
0,5	5,67	14,46	(21 $\bar{3}$ 0)	0,065		75 14	20
1	5,79	15 2	(20 $\bar{2}$ 3)	0,067		74 58	40
0,5	5,97	15 25	(11 $\bar{2}$ 0)	0,071	0,071	74 35	0
0,5	5,22	13 48	$\beta$ (11 $\bar{2}$ 0)	0,0569	0,0560		30
10	6,46	16 26	$\beta$ (20 $\bar{2}$ 1)	0,080	0,079	73 34	
10	7,58	18 34	(20 $\bar{2}$ 1)	0,101	0,100	71 26	0

$$\sin^2 \vartheta_{MoK} = 0,0235 (h^2 + k^2 + hk) + 0,006 l^2$$

$$\sin^2 \vartheta_{MoK} = 0,0185 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0053 l^2$$

Tabelle II.

Winkel zwischen Richtung [0001] und der Ebene	$\vartheta(MoK_\alpha)$ für die ent- sprechenden Ebenen	Differenz	Bemerkung
(10 $\bar{1}$ 1) — $23,5^\circ$	$10^\circ$	$18,5^\circ$	
(20 $\bar{2}$ 1) — $15,2$	$18,5$	$3,5$	
(10 $\bar{1}$ 0) — 0	8,8	8,8	
(11 $\bar{2}$ 0) — 0	$15,5$	$15,5$	
(10 $\bar{1}$ 2) — $47,4$	$12,7$	$34,0$	Der Reflex fehlt
(11 $\bar{2}$ 2) — $42,9$	$17,9$	$25,0$	,

### 3. Erörterung der Entstehungsursachen der Faserstruktur beim Osmiridium.

Die Gründe für die Faserstruktur liegen in den geologischen Prozessen, denen das Osmiridium während seines Entstehens und während seines weiteren Fortbestehens ausgesetzt war. Man könnte auf Grund des oben Gesagten folgendes Bild seiner Vergangenheit entwerfen:

Die aus der flüssigen Phase ausgeschiedenen Einkristalle waren später mechanischen Einwirkungen ausgesetzt, die einerseits elastische und plastische Deformationen hervorriefen und andererseits die Kristalle aufspalteten und in einzelne gegeneinander verschobene Blöcke aufteilten. Wie bekannt, zerfällt ein Einkristall unter Druck in ein orientiertes feinkristallines Aggregat, wobei die Orientierungsrichtung von der Struktur des Kristalls und den Versuchsbedingungen abhängt. Ferner muß das Osmiridium thermischen Einwirkungen ausgesetzt gewesen sein, welche die inneren Spannungen zum Teil behoben und den Beginn einer Rekristallisation bedingt haben müssen. Wir haben nicht versucht, die kritische Rekristallisationstemperatur zu bestimmen, und können nur sagen, daß ein Anlassen des Osmiridiums während 24 Stunden bei einer Temperatur von  $900^{\circ}$  nicht genügt, um den Beginn einer Rekristallisation auszulösen. Die Kräfte, denen der Kristall seinerzeit ausgesetzt gewesen war, haben äußere Spuren in Form von eingedrückten und gebogenen Flächen hinterlassen und finden ihren Ausdruck in den radialen Verzerrungen der einzelnen Flecken des Röntgenogramms. Gleichfalls kein unverzerrtes Gitter hat auch der Osmiridiumkristall besessen, dessen sich die Herren Aminoff und Phragmén in ihrer Arbeit bedient haben, und aus dem Zusammenfließen der Flecken (2131) und (3141) ließ sich die Abweichung vom Idealgitter zu ca.  $\pm 3^{\circ}$  abschätzen.

### 4. Über die Anwesenheit verbotener Reflexe im Lauebild des Osmiridiums.

Die Kristallstruktur des Osmiridiums, die eine dichteste hexagonale Kugelpackung darstellt, ist von Herrn Aminoff und seinen Mitarbeitern bestimmt worden. Wie bekannt, ist der Strukturfaktor in diesem Fall = 0 für Reflexe ( $hkl$ ) mit ungeradem  $l$ , die der Gleichung genügen  $h + 2k = 3n$  ( $n = 1, 2, 3$ ). In der Tat fehlen alle solche Reflexe auf dem Originalröntgenogramm. Wider Erwarten aber ergab die Indizierung unseres Laue-Bildes die Anwesenheit des verbotenen Reflexes (30 $\bar{3}$ 1) (siehe Fig. 6). Dieser Reflex war außerdem nur an drei Stellen zu erkennen, anstatt an sechs, wie es die sechszählige Achse fordert. Wir traten hierüber mit Herrn Aminoff in Briefwechsel und erhielten von ihm in höchst liebens-





Tabelle III.

Drehdiagramm um  $[10\bar{1}0]$ .  $D = 5,78$  cm.  $CuK_{\alpha}$ .

Int.	2 r	Ind.	sin <sup>2</sup> θ	
			beob.	ber.
Nullte Schichtlinie				
4	3,82	β (0002) + (011̄0)	0,104	0,107
10	4,24	(0002)	0,128	0,128
2	4,45	(011̄1)	0,142	0,139
4	7,85	(011̄3)	0,396	0,395
1	8,04	β (0004)		
2	8,21	(022̄0)	0,426	0,428
2	8,66	(022̄1)	0,464	0,460
8	9,18	(0004)	0,511	0,512
5	10,41	(011̄4)	0,616	0,619
4	11,63	(022̄3)	0,715	0,716
3	11,87	β (011̄5)		
10	14,32	(011̄5)	0,895	0,907
7	15,02	(022̄4)	0,930	0,940
1. Schichtlinie		lg cos μ = 1,9163		
2	5,05	(101̄2)	0,236	0,235
2	6,63	β (101̄3)		
8	7,58	(101̄3)	0,394	0,395
1	8,40	(112̄2)	0,452	0,451
6	10,72	(112̄3)	0,615	0,611
2	11,50	β (112̄4)		
3	12,35	β (123̄2)		
8	14,35	(112̄4)	0,827	0,835
10	16,3	(123̄2)	0,892	0,881
sin <sup>2</sup> θ = 0,107 (h <sup>2</sup> + k <sup>2</sup> + hk) + 0,032 l <sup>2</sup>				
Drehdiagramm um [0001].				
2	3,58	β {011̄0}		
5	3,96	{011̄0}	0,112	0,108
1	6,29	β (112̄0)		
5	7,04	(112̄0)	0,325	0,324
0,5	7,37	β {022̄0}		
3	8,30	{022̄0}	0,431	0,430
5	12,07	{213̄0}	0,744	0,753
7	15,70	{303̄0}	0,957	0,968

schen Winkel sein müssen. Für keine dieser Reflexe würde der abgelenkte Strahl auf die Platte fallen. Auf Laue-Bildern von Osmiridiumblättchen sind die verbotenen Reflexe sogar die intensivsten und weisen sechs-zählige Symmetrie auf. Die Indizierung aller Drehdiagramme ergab keine verbotenen Reflexe (siehe Tabelle III). Da der Reflex (30 $\bar{3}$ 1) bei  $Cu$ -Strahlung nicht auf dem Film registriert werden konnte, wurde eine Auf-

nahme mit langer Expositionszeit mit *Mo*-Strahlung gewonnen, doch auch dieser Versuch blieb fruchtlos. Unter den zu unserer Verfügung stehenden Kristallen suchten wir ein Blättchen heraus, welches zwei gut ausgebildete Kanten besaß, nach denen das Blättchen justiert wurde, um einen Reflex von der Ebene (30 $\bar{3}$ 1) zu erhalten. Dazu muß, wie die Berechnung zeigt, das Lot zur Ebene (0001) um 7° oder 37° gegenüber dem Röntgenstrahl herausgedreht werden. Die eine Kante wurde unter dem Mikroskop parallel der Drehachse und die Normale zur Basisfläche daraufhin nach dem Gauss'schen Prinzip parallel zum Röntgenstrahl eingestellt, um 37° aus dieser Richtung herausgedreht und während 5 Stunden in einem Winkelbereich von 10° geschwenkt. In Tabelle IV, ist die Indizierung der Aufnahme angeführt. Das negative Resultat dieser um das zwanzigfache länger belichteten Aufnahme bewies uns, daß dieser Reflex dem Laue-Bilde wesensfremd sein mußte. Eine nochmals an einem guten Kristall angefertigte Laue-Aufnahme (Entfernung der Kristallplatte 5 cm) zeigte sechs sehr nahe am Durchstoßpunkt gelegene Flecken, deren Indizierung zu einem offensichtlich falschen Resultat führte, da für sie  $n\lambda$  bei weitem kleiner ausfiel, als es  $\lambda_{min}$  entsprach. Wenn

Tabelle IV. Schaukeldiagramm um [10 $\bar{1}$ 0]. Bereich 20°. Ausgangsstellung: Lot zu (0001) bildet einen Winkel von 37° mit dem Röntgenstrahl. *MoK $\alpha$* .  $D = 11,46$  cm.

Int.	$r$	Ind.	Strahlung	$\sin^2 \vartheta$	
				beob.	ber.
10	3,78	(0002)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,0268	0,02685
6	7,66	(0004)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,1078	0,1074
4	7,96	(0002)	<i>WL<math>\alpha_1</math></i>	0,1159	0,1160
6	10,38	(01 $\bar{1}$ 5)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,1914	0,1904
2	10,68	(02 $\bar{2}$ 4)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,2004	0,1984
2	11,78	(0006)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,2417	0,2416
2	12,41	(01 $\bar{1}$ 6)	<i>MoK<math>\alpha_{1,2}</math></i>	0,2650	{0,2643
		(03 $\bar{3}$ 3)			{0,2648
2	12,75	$\beta$ (01 $\bar{1}$ 7)		0,2785	
10	14,50	(01 $\bar{1}$ 7)	<i>MoK<math>\alpha_1</math></i>	0,3495	0,3514
		(0004)	<i>WL<math>\beta_1</math></i>		
2	14,62	(01 $\bar{1}$ 7)	<i>MoK<math>\alpha_2</math></i>	0,3545	0,3555
10	16,36	(0008)	<i>MoK<math>\alpha_1</math></i>	0,4287	0,4294
2	16,50	(0008)	<i>MoK<math>\alpha_2</math></i>	0,4349	0,4344
1	16,88	(01 $\bar{1}$ 8)	<i>MoK<math>\alpha_1</math></i>	0,4514	0,4521
10	17,2	(0004)	<i>WL<math>\alpha_1</math></i>	0,465	0,464

$$\sin^2 \vartheta_{MoK_{\alpha_1}} = 0,02259 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00671 l^2$$

$$\sin^2 \vartheta_{MoK_{\alpha_2}} = 0,02285 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00679 l^2$$

man jetzt die Blockstruktur der Osmiridiumkristalle berücksichtigt und annimmt, daß bei einer Lage der Basisfläche normal zum Röntgenstrahl sich Blöcke vorfinden, deren Seitenprismen sich in reflexionsfähiger Lage befinden, so errechnet sich die reflektierende Wellenlänge bei  $\vartheta = 4^\circ 15'$  zu

$$\lambda_{(1010)} = 2 \sin 4^\circ 15' / \sqrt{4/3 a^2} = 0,349 \text{ \AA} \quad (a = 2,72 \text{ \AA}).$$

Die Flecken (30 $\bar{3}$ 1) könnte man dann als Reflexionen zweiter Ordnung von derselben Prismenfläche zu deuten versuchen. Die Wellenlänge errechnet sich dann zu

$$\lambda_{(20\bar{2}0)} = 2 \sin 10^\circ 10' / \sqrt{4 \cdot 4/3 a^2} = 0,438 \text{ \AA}.$$

Falls man jetzt umgekehrt für eine mittlere Wellenlänge von 0,40 Å die Winkel  $\vartheta$  für diese Reflexe berechnet, so erhält man  $4,9^\circ$  und  $9,8^\circ$ , welche Werte genügend gut mit den experimentell gefundenen Größen übereinstimmen, da die Ausmessung der verschmierten Flecken mit großen Fehlern behaftet ist. Durch diese Deutung der Entstehung der verbotenen Reflexe findet der zwischen der Deformation der Osmiridiumkristalle und der Intensität dieser Reflexe beobachtete Zusammenhang eine zwanglose Erklärung.

### Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß Osmiridiumkristalle eine Faserstruktur aufweisen, nach welcher der Einkristall in Blöcke aufgeteilt ist, die in ihrer Lage bis zu  $\pm 10^\circ$  voneinander abweichen. Es werden die möglichen Gründe für die Entstehung derselben besprochen. Als Folgerung dieser Faserstruktur werden im Laue-Diagramm einige verbotene Reflexe gefunden und als Reflexionen erster und zweiter Ordnung von den Seitenprismenflächen gedeutet.

Eingegangen den 6. November 1935.

# Optical Studies on Organic Crystals. Part I.

By K. S. Sundararajan,

Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

In some recent memoirs<sup>1)</sup> Krishnan, Guha and Banerjee have measured the principal magnetic susceptibilities of a large number of organic crystals, and have shown that these magnetic data give us much useful information regarding the magnetic constants of the molecules, and their orientations in the crystal lattice. Optical measurements on these crystals can also give us similar information, though less precise. But only very few organic crystals have been studied for their refractive indices, by Bhagavantam<sup>2)</sup>, Hendricks and Jefferson<sup>3)</sup>, Narasimham<sup>4)</sup>, and others<sup>5)</sup>. We have therefore made measurements on a large number of organic crystals. In the present paper we deal with some simple aromatic hydrocarbons containing two or more benzene rings.

## 2. Optical Measurements on Crystals.

Since the crystals were in the form of thin flakes, they had to be used in their natural form for the refractive index measurements, and the following method was found to be very suitable. The directions of the principal axes of the indicatrix were determined with a Federov stage in a petrographic microscope. For finding the directions of the optic axes, however, it was found more convenient to work with the crystal on an ordinary stage goniometer, with incident "convergent" polarised light; besides the directions of the optic axes, and therefore the angle between them, the positions of the two bisectrices (i. e., the two axes of the indicatrix in the optic axial plane) were also thus obtained, which afforded a check on the determinations on the Federov stage.

The refractive indices for various directions of propagation of light in the plane of the crystal flake, were measured by the total reflection method with a crystal refractometer, and for the two principal directions of vibration in the plane of the crystal by the Becke immersion

---

1) Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1933) 235; **234** (1935) 265; Z. Kristallogr. **91** (1935) 173.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) **124** (1928) 545.

3) J. O. S. A. **23** (1933) 299.

4) Indian J. Physics **6** (1931) 233.

5) For earlier work see Groth, *Chemische Kristallographie*.



method. Since the positions of the optic axes are already known, any two refractive index determinations should, in general, suffice to give  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ . The remaining refractive data obtained in these measurements offered effective checks on the accuracy of the measurements.

In the following descriptions, we shall, for convenience, take the different optical measurements in a slightly different order.

### 3. Measurements with the Crystal Refractometer.

The crystal refractometer used was of the Abbe-Pulfrich type, the hemisphere being of refractive index 1.803 (for  $\lambda$  5461). Rhorbauch's solution was, in general, used for securing contact between the crystal surface and that of the hemisphere, since the organic liquids like methyl iodide, commonly used for this purpose, dissolve these crystals freely. For measurements of crystal indices higher than 1.77, a solution of arsenic and antimony sulphides in methyl iodide was used.

In order to secure the best definition of the edge of total reflection in the field of view of the microscope, well-developed crystal plates of large area were used, with as little of the liquid as was necessary for ensuring contact with the hemisphere. The refractometer was carefully levelled and calibrated with the help of optically worked plates of quartz, calcite, and standard glasses of known refractive index.

The green line of mercury ( $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ ), isolated from the other lines of the mercury arc by the Zeiss monochromatic filter *B*, formed the source of light.

All the crystals studied were monoclinic and were in the form of thin plates parallel to (001). This face was kept in contact with the upper (horizontal) surface of the hemisphere. For a given orientation of the crystal we should observe in general two edges of total reflection, corresponding to the two refractive indices of the crystal for a horizontal direction of propagation in the incident plane. But actually only one was observed (the refractive index corresponding to the other being higher than 1.80), and it was measured for different azimuths, i. e., for different directions of propagation in the (001) plane. This edge of total reflection was best defined when the nicol in the eye-piece admitted vibrations normal to the plane of incidence, which shows that the  $\gamma$  vibration direction is inclined at a large angle ( $> 45^\circ$ ) to (001). The *b* axis was the direction of the vibrations corresponding to  $\beta$ .

### 4. Becke Method.

The refractive indices for vibrations along the two extinction directions in the plane of the crystal were determined by the Becke immersion

method. Since the liquid used for immersion dissolved the crystal in considerable amounts, its refractive index was altered, and so the refractive index of the liquid, as it was on the slide, was determined, immediately after the balancing, on a calibrated refractometer. Two liquids, one just higher and the other just lower in refractive index, were obtained by trial, and the mean of the refractive indices of the two was taken to be that of the crystal. This method, besides being as accurate as the usual null method, was advantageous in that it gave also an estimate of the accuracy, which usually was .002.

### 5. Determination of the Principal Axes.

A Leitz model Federov stage, having hemispheres of glass of refractive index 1.652, was used. Since the  $b$  axis is one of the principal axes, it was only necessary to determine the directions of the other two, in the (010) plane. Let the plane of the crystal (001) be initially horizontal, and let the incident light-vibration be along the  $b$  axis. If  $\theta_0$  is the angle by which the crystal has to be rotated about the  $b$  axis, in order to bring one of the principal axes in the (010) plane along the direction of observation, then the actual inclination  $\theta$  of this axis to the normal to (001) is given by the relation  $\sin \theta / \sin \theta_0 = 1.652 / \beta$ .

### 6. Determination of the Optic Axial Angle.

The axial angles were determined in the usual manner, with a stage goniometer, under "convergent" polarised light. The crystal was mounted on the goniometer with the  $b$  axis along its axis of rotation, and it was carefully adjusted such that the two "eyes" might remain on the vertical cross wire when the crystal is rotated. Water was used as the immersion liquid. The direction of vibration of the incident light was along  $b$ .

In general, the directions of the optic axes and of the bisectrices were measured, with reference to the normal to the plane of the crystal. If  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  be the angles which the two optic axes make with the normal, as observed directly on the goniometer, the actual angles  $\varphi'_1$ ,  $\varphi'_2$  are given by

$$\frac{\sin \varphi'_1}{\sin \varphi_1} = \frac{\sin \varphi'_2}{\sin \varphi_2} = \frac{\mu}{\beta}, \dots \dots \dots (1)$$

where  $\mu$  is the refractive index of the water. The true semi-axial angle  $V$  is given by

$$V = \frac{1}{2} (\varphi'_1 \pm \varphi'_2), \quad (2)$$

the upper or lower sign being taken according as the two axes are on opposite sides, or on the same side, of the normal.

The sign of the birefringence, which was determined with the help of a Berek compensator, enabled us to decide whether the acute bisectrix corresponds to the  $X$  or to the  $Z$  axis of the indicatrix. The crystal refractometer measurements also give this information.

## 7. Results.

Before proceeding to describe the results obtained, we shall explain the notation adopted. For all the present crystals, the  $Y$  axis of the indicatrix is along  $b$ ; the inclination of the  $X$  axis to  $a$  is denoted by  $\theta$ ,  $\theta$  being reckoned positive towards the obtuse angle<sup>1)</sup>  $\beta^*$  between  $a$  and  $c$ . The angle which the  $Z$  axis makes with  $c$ , is denoted by  $\psi$ , the positive direction of  $\psi$  being from  $c$  to  $a$  through obtuse  $\beta^*$ . Plainly  $\theta + \psi + \pi/2 = \beta^*$ .  $V$  is taken to be the inclination of either of the optic axes to  $Z$ ; the birefringence will be  $+^{ve}$  or  $-^{ve}$  according as  $V$  is less than or greater than  $45^\circ$ .

The results are collected together in the following table. In column 2 are given the crystallographic data. Column 3 gives the angle  $\theta$ , obtained on the Federov stage, which defines the positions of the  $X$  and  $Z$  axes in the (010) plane, and the next column gives the true semi-axial angle  $V$ ; both  $\theta$  and  $V$  have been corrected for refraction through the crystal plate. The next two columns give  $\alpha$  and  $\beta$ , as measured on the crystal refractometer. Knowing  $V$  and the two indices  $\alpha$  and  $\beta$ , the third index  $\gamma$  can be calculated from the relation

$$\tan V = \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\gamma^2 - \beta^2}} \dots \dots \dots (3)$$

The values of  $\gamma$  thus obtained are given in the penultimate column.  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ , together with  $\theta$ , completely define the indicatrix.

We have already mentioned that with the crystal refractometer, the refractive indices for directions in the (001) other than  $b$  and  $a$  axes were also measured. These values are given in Table II, along with the values calculated from the indicatrix. The calculation is done in the following manner. Let  $\delta$  be the inclination of the direction of propagation of the light to  $b$  axis. Then the direction cosines  $l$ ,  $m$ ,  $n$  of this direction with reference to the axes of the indicatrix, are evidently  $\sin \delta \cos \theta$ ,  $\cos \delta$ , and  $-\sin \delta \sin \theta$ , the two principal refractive indices corresponding to this direction are given by the two values of  $\mu$ , satisfying the well-known equation

1) The obtuse angle between  $a$  and  $c$  is denoted here by  $\beta^*$ , instead of by the usual  $\beta$ , since the latter symbol has already been used for the intermediate refractive index.

$$v^4 - v^2 \{l^2 (b^2 + c^2) + m^2 (c^2 + a^2) + n^2 (a^2 + b^2)\} + l^2 b^2 c^2 + m^2 c^2 a^2 + n^2 a^2 b^2 = 0 \quad (4)$$

in which  $v, a, b, c$  are the reciprocals of  $\mu, \alpha, \beta$  and  $\gamma$  respectively.

The refractive index for vibrations along the  $a$  axis, obtained by the Becke method, which also is given in Table II, is obtained from the simple relation

$$\frac{1}{\mu_a^2} = \frac{\cos^2 \theta}{a^2} + \frac{\sin^2 \theta}{\gamma^2} \quad (4)$$

The close agreement between the calculated and the observed values, listed in the last two columns of Table II, forms a good test of the general accuracy of the measurements. We may mention here that the values of  $\alpha$  and  $\beta$  and of  $\theta$  given in the table are slightly more accurate than those of  $V$ , and therefore also of  $\gamma$ .

### 8. Comparison with Previous Measurements.

The refractive indices of some of the crystals have been measured by Bhagavantam, Hendricks and Jefferson, and Narasimham, and their values are included in Table I for comparison. Hendricks and Jefferson have measured  $\alpha$  and  $\beta$  for naphthalene and diphenyl, and their values agree well with ours; that our values are slightly higher than theirs, by about .002, is due to the fact that their values refer to the  $D$  (5893 Å) line, whereas ours refer to the green line of mercury (5461 Å). Narasimham's refractive indices are far too low; his data for the axial angle and for the directions of the bisectrices, however, are nearly correct, and if proper values for refractive index had been used by him in correcting for the directly observed values, the agreement would be better.

### 9. The Principal Axes of the Indicatrix.

We shall now interpret these experimental results concerning the optical properties of the crystals in relation to the structure of the molecules and their orientations in the crystal lattice. We shall first consider the directions of the principal axes of the indicatrix.

Except phenanthrene and fluorene, all the other crystals have been completely analysed by X-ray methods, naphthalene and anthracene by Banerjee<sup>1)</sup> and Robertson<sup>2)</sup>, chrysene by Iball<sup>3)</sup>, diphenyl by Dhar<sup>4)</sup>,

1) Indian J. Physics 4 (1930) 557.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) 142 (1933) 674; 140 (1933) 80.

3) Proc. Roy. Soc. London (A) 146 (1934) 140.

4) Indian J. Physics 7 (1932) 43.



Table I.

Crystal	Crystallographic data	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$				
		$\theta$	$V$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Naphthalene	$a = 8.34 \text{ \AA}$					
	$b = 6.05$					
	$c = 8.68$	$+ 23^\circ.2$	$48^\circ.5$	1.525	1.722	1.945
	$\beta^* = 122^\circ 44'$	H. J.		1.5238	1.7182	$> 1.85$
	$n = 2$	B. $30^\circ$		1.442	1.775	1.932
Anthracene	$a = 8.58 \text{ \AA}$					
	$b = 6.02$					
	$c = 11.18$	$+ 27^\circ.5$	$54^\circ.1$	1.556	1.786	1.959
	$\beta^* = 125^\circ$					
	$n = 2$	B.		1.43	1.79	2.04
Phenanthrene	$a = 8.60 \text{ \AA}$					
	$b = 6.11$					
	$c = 19.24$	$- 11^\circ.0$	$48^\circ.3$	1.548	1.724	1.920
	$\beta^* = 98^\circ 15'$					
	$n = 4$	N. $15^\circ.3$	$52^\circ$	1.335	1.538	1.625
Fluorene	$a = 8.48 \text{ \AA}$					
	$b = 5.73$					
	$c = 19.24$	$+ 1^\circ.0$	$33^\circ.7$	1.578	1.663	1.919
	$\beta^* = 101^\circ 30'$					
	$n = 4$	N. $0^\circ$	$38^\circ.1$	1.396	1.514	1.705
Chrysene	$a = 8.34 \text{ \AA}$					
	$b = 6.18$					
	$c = 2.50$	$+ 16^\circ.6$	$46^\circ.0$	1.585	1.787	2.068
	$\beta^* = 115^\circ 8'$					
	$n = 4$					
Diphenyl	$a = 8.38 \text{ \AA}$					
	$b = 5.82$					
	$c = 9.47$	$- 25^\circ.3$	$34^\circ.4$	1.561	1.658	1.945
	$\beta^* = 95^\circ 18'$	H. J.		1.5598	1.6542	$> 1.90$
	$n = 2$	N. $22^\circ.5$	$36^\circ.8$	1.554	1.586	1.647
Terphenyl	$a = 8.08 \text{ \AA}$					
	$b = 5.60$					
	$c = 13.59$	$+ 16^\circ.1$	$34^\circ.2$	1.584	1.687	2.004
	$\beta^* = 91^\circ 55'$					
	$n = 2$					

H. J. = Hendricks and Jefferson, B. = Bhagavantam, N. = Narasimham.

Table II.

Crystal	Crystal refractometer: Angle $\delta$ between the direction of propagation in (001) and the $b$ axis	Becke immersion method: Direc- tion of vibration along	Ref. Index observed	Ref. Index calculated
Naphthalene	28° 5		1.558	1.559
	49 0		1.622	1.618
	63 5		1.667	1.667
		$a$	1.569	1.572
Anthracene	31 0		1.600	1.599
	43 5		1.636	1.635
	62 0	$a$	1.704	1.702
		$a$	1.618	1.621
Phenanthrene	50 0		1.643	1.640
	62 5		1.680	1.677
		$a$	1.563	1.561
Fluorene	42 5		1.612	1.613
		$a$	1.576	1.578
		$b$	1.663	1.664
Chrysene	29 0		1.625	1.624
	46 0		1.676	1.676
	66 0		1.746	1.744
		$a$	1.615	1.613
Diphenyl	52 0		1.614	1.612
		$a$	1.591	1.593
		$b$	1.658	1.658
Terphenyl	43 0		1.639	1.638
		$a$	1.609	1.608

and terphenyl by Miss Pickett<sup>1</sup>). All the molecules have a more or less plane structure. Their lengths lie nearly in the (010) plane, and their planes are inclined at a small angle (varying from 25° to 33°) to the  $b$  axis. This conclusion is confirmed by the magnetic data for these crystals, which further show that in phenanthrene and fluorene also the orientations of the molecules are very similar, namely with their lengths in (010) and their planes at about 30° to  $b$ . Since the optical polarisability of these molecules should be very small along the normal to their planes, and a maximum along the lengths of the molecules, we should expect, in view of the above orientations of the molecules, that the  $\gamma$ -axis of the crystal should lie in (010) along the length of the molecule, and the  $\beta$ -axis along  $b$ . That in all the crystals the  $\beta$ -axis is actually along  $b$  has already been

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 334.

remarked. That the  $\gamma$ -axis also is along the predicted direction will be clear from the following table. This direction should also be the axis of maximum magnetic susceptibility of the crystal, which, as is seen in the table, is actually so.

Table III.

Crystal	Inclination to the $c$ axis of the		
	length of molecule (X-ray)	$\gamma$ -axis of the indi- catrix, $\psi$	axis of maximum magnetic susceptibility
Naphthalene	6°·7 (12°)	9°·6	12°·0
Anthracene	5 1 ( 9)	7 5	8 0
Phenanthrene	—	19 2	9 7
Fluorene	—	10 5	10 9
Chrysene	13 8	9 2	12 7
Diphenyl	20 0	30 6	20 0
Terphenyl	— 15 3	— 14 1	— 15 3

It is clear from the above table that the differences are small, except in the case of diphenyl.

### 10. The Optical Polarisabilities of the Molecules and the Crystal Refractivities.

When we proceed to connect quantitatively the observed refractivities of the crystal with the principal optical polarisabilities of the constituent molecules, we meet with some difficulty. The analogous magnetic problem is simple, since, owing to the extreme feebleness of the diamagnetic moments induced in the molecules, they are not affected by the proximity of the neighbours, and the magnetic susceptibility of the crystal as a whole along any given direction is merely the sum of the contributions along this direction from the individual molecules. In the optical problem, however, the mutual influences between the optical dipole-moments of neighbouring molecules, are quite large, and we can no more take the polarisability of the crystal along any given direction as merely the sum of the resolved components, along this direction, of the polarisabilities of the constituent molecules.

If the refracting centres were isotropic and were arranged in a regular cubic lattice, the calculation of the mutual influence is simple, and is given by the well-known Lorentz expression. For actual crystals, however, the polarisation field cannot be taken, as in an isotropic medium, to be  $4\pi/3$  times the polarisation per unit volume; and the principal refractivities of the crystal will have to be represented by the more general expressions

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 - 1 &= 4\pi \nu A \left( 1 + p_1 \frac{\alpha^2 - 1}{4\pi} \right) \\ \beta^2 - 1 &= 4\pi \nu B \left( 1 + p_2 \frac{\beta^2 - 1}{4\pi} \right) \\ \gamma^2 - 1 &= 4\pi \nu C \left( 1 + p_3 \frac{\gamma^2 - 1}{4\pi} \right) \end{aligned} \right\}, \dots\dots\dots (6)$$

where  $A$ ,  $B$ ,  $C$  are the principal polarisabilities of the group of molecules constituting the unit cell, under the idealised condition when the positions of the molecules are supposed to be very far removed from one another, but the orientations of the molecules remain the same as in the actual unit cell.  $A$ ,  $B$  and  $C$  when divided by  $n$ , the number of molecules in the unit cell, will give the effective resolved components per molecule along the axes of the indicatrix, of the polarisations of the molecules in the unit cell, when their mutual influences are neglected.  $\nu$  is the number of unit cells per unit volume of the crystal, and  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  are characteristic constants of the polarisation fields, whose sum should be equal to  $4\pi$ .

The relation connecting  $A$ ,  $B$ ,  $C$  with the principal polarisabilities of the constituent molecules and the known orientations of the latter in the unit cell, is simple.

The calculation of the polarisation constants  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  from the crystal structure is far too complicated even for the simplest crystals. For the particular crystals discussed in this paper, it can, however, be definitely stated that  $p_1$ , corresponding to the  $\alpha$ -axis, which in all these crystals is nearly normal to the plane of the molecule and is the direction of the closest packing, should be much greater than  $4\pi/3$ , and that  $p_3$  should similarly be much less than  $4\pi/3$ .

If therefore we calculate the values of  $A$ ,  $B$  and  $C$  by the Lorentz relations,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \nu A \\ \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \nu B \\ \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \nu C \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

in which it is assumed that  $p_1 = p_2 = p_3 = 4\pi/3$ , the values of  $A$  thus obtained should be higher, and of  $C$  lower, than the real values.

In the following table we give the values of  $A$ ,  $B$  and  $C$  calculated according to (7). For the sake of convenience we have multiplied the



quantities by  $N/n$ , where  $N$  is the Avogadro number and  $n$  the number of molecules in the unit cell, so that the quantities given in the table are per gram molecule.

We shall now calculate the principal polarisabilities of the molecules from the known values of  $A$ ,  $B$ ,  $C$  and the known orientations of the molecules. In the following reasoning we specifically refer to the  $C_{2h}^5$  space-group in the monoclinic system, to which all the crystals discussed herein belong.

Let  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , and  $\sigma_3$  be the principal polarisabilities of the molecule along the normal to its plane, along its breadth, and along its length respectively, and let the direction-cosines of these directions, with reference to the principal axes of the indicatrix, be  $l_1$ ,  $m_1$ ,  $n_1$ ;  $l_2$ ,  $m_2$ ,  $n_2$ ; and  $l_3$ ,  $m_3$ ,  $n_3$  respectively. Evidently

$$\left. \begin{aligned} A/n &= \sigma_1 l_1^2 + \sigma_2 l_2^2 + \sigma_3 l_3^2 \\ B/n &= \sigma_1 m_1^2 + \sigma_2 m_2^2 + \sigma_3 m_3^2 \\ C/n &= \sigma_1 n_1^2 + \sigma_2 n_2^2 + \sigma_3 n_3^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

The values of  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  and  $\sigma_3$  calculated from  $A$ ,  $B$  and  $C$  with the help of expressions (8) are given in Table IV (columns 5, 6 and 7). They have all been multiplied by  $N$  in order to make them also refer to one gram molecule. In the last three columns are given the values of the three  $\sigma$ 's divided by their mean value  $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$ .

Table IV. Crystal Refractivities and Molecular Polarisabilities.

Crystal	$A \times N/n$ upper limit	$B \times N/n$	$C \times N/n$ lower limit	$\sigma_1 \times N$ upper limit	$\sigma_2 \times N$	$\sigma_3 \times N$ lower limit	$\sigma_1/\sigma$ upper limit	$\sigma_2/\sigma$	$\sigma_3/\sigma$ lower limit
Naphthalene	8.0	40.4	42.6	7.3	40.9	42.7	0.71	1.06	1.23
Anthracene	11.0	44.4	46.6	9.7	45.7	46.6	0.69	1.12	1.19
Phenanthrene	11.5	44.4	47.4	10.2	45.7	47.4	0.71	1.10	1.19
Fluorene	11.0	42.3	45.6	10.0	43.3	45.6	0.77	1.02	1.21
Chrysene	14.1	47.7	49.9	12.4	49.3	49.9	0.70	1.08	1.22
Diphenyl	10.4	41.8	45.4	9.4	42.7	45.4	0.75	1.02	1.23
Terphenyl	15.3	47.4	49.9	13.8	49.0	49.9	0.74	1.02	1.24
Benzene (liquid)				3.9	7.8	7.8	0.61	1.20	1.20

It may be mentioned here that the values given in the Table for the  $\sigma$ 's would give what may be termed the "effective" polarisabilities of the molecule, and the actual polarisabilities would differ from them to the same extent as the corresponding  $p$ 's differ from  $4\pi/3$ . Thus the polarisability of the molecule along its length, viz.,  $\sigma_3$ , would actually be much higher than that given in the table, and similarly the value along the normal to its plane, viz.,  $\sigma_1$ , would be much lower than the tabulated value.

The tabulated values thus give the lower limit for  $\sigma_3$ , and the upper limit for  $\sigma_1$ ; the values of  $\sigma_2$  are probably of the proper magnitude.

### 11. Magnitudes of the Lorentz Factors $p_1$ , $p_2$ , $p_3$ in the Crystal.

An idea of the magnitude of the actual values of the  $\sigma$ 's, and therefore of the  $p$ 's, is afforded by a comparison of the values given in the table with the optical data for the benzene molecule (see last row in the table), which are obtained from the refractivity and the depolarisation factor of light by scattering benzene vapour. Taking for example diphenyl, we should expect its value of  $\sigma_1/\sigma$  to be slightly less than that of benzene vapour, (i. e.), to be of the order of 0.5, as against the limit 0.75 given in the table. Thus  $p_1$  should be greater than  $4\pi/3$  by a factor .75/.5. We thus obtain for the magnitudes of the  $p$ 's in this crystal

$$p_1 \sim 6, \quad p_2 \sim 4, \quad p_3 \sim 2.5.$$

In view of the very large differences in the spacing of the molecules along the corresponding directions, viz., 4.2 Å along  $p_1$  axis, 5.8 Å along  $p_2$  axis and 9.5 Å along  $p_3$  axis, the above estimates are very probable.

We would not be justified in attempting, with these data, any higher approximation for the  $p$ 's, or in following its variations in the different crystals.

### Summary.

The principal refractive indices and the directions of the optic axes of single crystals of some aromatic hydrocarbons have been studied in detail. The results are discussed with reference to the known structure of the molecules and their positions and orientations in the crystal lattice obtained from X-ray and magnetic measurements. It is found that the plane of the optic axes and the directions of the bisectrices agree with those deduced from the crystal structure. From the crystal refractivities along these directions, the principal optical polarisabilities of the molecules are calculated. An estimate is given of the magnitude of the Lorentz field along different directions in the crystal.

In conclusion the author expresses his thanks to Prof. K. S. Krishnan for his kind suggestions and keen interest in the work, and to Sir Lewis Fermor, Director of the Geological Survey of India for allowing him to use some of the optical instruments in the Survey Laboratory.

Received 14. October 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität  
Leipzig N. F. Nr. 373.)

## Untersuchungen über den Einfluß der Korngrenzen auf die Verformung von Probestäben, die aus mehreren großen Kristallen bestehen<sup>1)</sup>.

Von Gerhard Seumel in Leipzig.

Für die nachfolgende Betrachtung der metallischen Gefüge ist es zweckmäßig, drei Gruppen aufzustellen: quasiisotrope Gefüge, Gefüge aus mehreren Kristallen und Einkristalle. Gegenüber den beiden reinen Vertretern tritt in der zweiten Gruppe die Korngrenze als ein wesentlicher Faktor auf. Obwohl man nun von dem großen Einfluß der Korngrenze überzeugt war, fehlen doch bisher umfassende systematische Untersuchungen an Gefügen dieser Art. Das mag daran liegen, daß einmal kein Bedarf der Praxis an derartigen Gefügen bestand — die im Gegenteil bestrebt ist, diese Gefüge bei der Verarbeitung möglichst zu vermeiden — und daher auch kein Anreiz zur Untersuchung gegeben wurde; andererseits aber liegen die Verhältnisse gerade bei diesen Gefügen sehr kompliziert.

Es erscheint aber wichtig, auch Gefüge dieser Art zu untersuchen, und zwar aus folgendem Grunde. Die bisherige theoretische Untersuchung von in der Technik verwendeten feinkörnigen Metallen bestand zum großen Teil in der Aufgabe, die Formeln der klassischen Mechanik der Kontinua, die sich zur Behandlung der plastischen Verformung als unzulänglich erwiesen hatten, durch geeignete Ansätze so zu erweitern, daß sie die Versuche genügend genau wiedergaben. Es erscheint mir richtiger, statt dieses analytischen Weges einen Weg zu beschreiten, der, vom Einkristall ausgehend, die Verhältnisse beim Zusammentreten mehrerer großer Kristalle wiedergibt und es schließlich ermöglicht, die Formeln für feinkörniges Material durch Grenzwertbildung zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Weg beschritten. Es soll darin eine Methode angegeben werden, wie man systematisch Gefüge mit mehreren Kristallen untersuchen kann. Eine rechnerische Behandlung in dem oben gewiesenen Sinne wird zunächst nicht angestrebt, sondern es wird eine Zusammenstellung der beobachteten Größen gegeben.

Über die Wirkung der Korngrenzen auf die plastische Verformung liegen schon mehrere Arbeiten vor, die aber alle von speziellen Gesichtspunkten ausgehen. H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (1) haben

---

1) 2. Teil einer von der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig angenommenen Dissertation.

Proben mit zwei und mehr Kristallen gereckt und mehr qualitative Feststellungen über die Wirkung der Korngrenzen gemacht. Ferner hat F. S. Goucher (2) in mehreren Arbeiten Wolframdrähte aus mehreren großen Kristallen untersucht. Er legte dabei allerdings mehr Wert auf die Abhängigkeit der Festigkeit des ganzen Drahtes von Zeit, Temperatur und Querschnitt; in einigen Arbeiten bestimmte er auch die Gleitlinien. R. A. Aston (3) hat einen Aluminiumstab untersucht, der aus drei großen Kristallen bestand. Er untersuchte röntgenographisch die Änderung der Kristallorientierung in der Nähe der Korngrenzen und stellte fest, daß die Änderung zwar nicht groß ist, aber in einer bestimmten Richtung verläuft und mit dem Abstand von der Korngrenze variiert. Eine andere Arbeit von K. Yamaguchi (4) beschäftigt sich mit dem Einfluß der Korngrenzen auf die Härte von Aluminium. Den Grund für die kleinere Dehnung und demnach die größere Härte in der Nachbarschaft der Korngrenzen sieht der Verfasser in der Gleitbeeinträchtigung. Zu erwähnen ist auch noch die Arbeit von D. Hanson und M. A. Wheeler (5). Darin sind der Bruch und Fließmechanismus unter Kriechbedingungen, also bei erhöhter Temperatur, an Aluminiumkristallen (Ein- und Vielkristalle) untersucht.

### **Belastungsvorrichtung, Material, Form der Probestäbe.**

Zur Belastung wurde die in der Arbeit »Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen«<sup>1)</sup> beschriebene Zerreißmaschine benutzt. Sehr günstig wirkte sich wegen geringer Festigkeit der Stäbe die Möglichkeit aus, den Lastbereich auf 1000 kg zu beschränken. Die Durchmesser-messung erfolgte ebenfalls mit dem schon beschriebenen, an der Zerreißmaschine befestigten Apparat. Die Möglichkeit, den Durchmesser in allen Azimuten messen zu können, wurde für die Konturmessung in der Nähe der Korngrenzen ausgenützt.

Als Material für die Probestäbe diente das schon in der oben erwähnten Arbeit benutzte Aluminium. Die Probestäbe waren Normalstäbe mit Gewinde, nur war die Länge des zylindrischen Teiles etwas kürzer. Der Durchmesser betrug 10 mm. Die Einspannung mittels Gewinde wurde vor allem wegen der dadurch möglichen genauen Lagerung in den Meßgeräten gewählt, denn da sich das Gewinde nicht mit verformt, ist eine Zentrierung in den Meßapparaten selbst nach vielen Belastungen nicht nötig.

Bei der Herstellung der Kristalle zeigten sich anfänglich große Schwierigkeiten. Die Herstellung erfolgte nach dem Rekristallisationsverfahren in der Weise, wie es von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (1) angegeben wurde. Es wurde dafür ein elektrischer Widerstandsofen gebaut, dessen Heizdraht so angebracht war, daß die Temperatur über eine Länge von 30 cm konstant war. Das innere Heizrohr hatte einen Innendurchmesser von 45 mm, so daß gleichzeitig 4 Stäbe geglüht werden konnten. Die ersten Versuche zur Herstellung der Einkristallstäbe genau

---

1) Z. Physik. 98 (1936) 496—516.



nach den Angaben von Carpenter und Elam führten zunächst nicht zum Ziel. Der Erfolg trat erst ein, nachdem der Stab gleich nach der Bearbeitung in der Zerreißmaschine um ziemlich genau 10% gedehnt wurde, dann bei 550° 5 Stunden gegläht, darnach um etwa 2,7% gereckt und dann schließlich 8 Tage bei einer von 450° auf 550° ansteigenden Temperatur gegläht wurde. Der Grund für dieses Verhalten mag wohl darin liegen, daß die Stange im Anlieferungszustand erhebliche innere Spannungen aufwies, die durch das Vorglühen nicht ausgeglichen wurden. Selbst eine dreitägige Vorglühung bei 550° hatten keinen Erfolg. Nachdem aber die Herstellung in der eben erwähnten Weise durchgeführt wurde, gelang die Herstellung einwandfrei. Die Kristalle zeigten nach der Herstellung an der Oberfläche viele kleine Kristalle. Versuche, sie durch Ätzen oder Glühen bei hoher Temperatur wegzubringen, hatten keinen Erfolg. Selbst 200ständiges Glühen bei 600° brachte sie nicht zum Verschwinden.

### Beschreibung der Methode.

Bei der Untersuchung der Verformung an den Korngrenzen treten zwei wesentliche Schwierigkeiten auf. Die eine ist der Zwang, den untersuchten Bereich möglichst klein zu wählen; die andere die Aufwölbung der Kristalle an den Korngrenzen, die schwerlich mit Hilfe einer Formel festgestellt werden kann und die mit wachsender Kornzahl immer komplizierter wird. Der zu untersuchende Bereich muß deshalb klein gewählt werden, da der Übergang von dem gestörten Teil an der Korngrenze zu dem ungestörten Teil des Kristalles oft rasch verläuft. Das Gebiet muß so gewählt werden, daß man in erster Näherung noch annehmen kann, daß die Verformung darin gleichmäßig vor sich geht. Die übliche Art, die Verformung durch Anbringung von Dehnungsmarken zu messen, genügt nicht, da es nicht nur darauf ankam, die Größe der Dehnung, sondern auch die Abhängigkeit der Dehnung von der Richtung zu messen. Das würde also heißen, Dehnungsmessungen in verschiedenen Richtungen vorzunehmen. Die meisten Aussagen würde man dann durch Untersuchung einer geometrisch einfachen Kurve, eines Kreises etwa, erhalten<sup>1)</sup>.

Es wurde deshalb versucht, auf die Oberfläche der Probestäbe kleine kreisähnliche Kurven einzuritzen. Wirkliche Kreise auf eine krumme Oberfläche — der Kreis also definiert als geometrischer Ort der Punkte, die von einem bestimmten Punkt gleichen Abstand haben — herzustellen, dürfte wohl mit einfachen Hilfsmitteln unmöglich sein. Wie ich später zeigen werde, sind aber solche komplizierte Kurven gar nicht nötig. Die ersten Versuche zur Herstellung der eingeritzten Kurven wurden mit einem gewöhnlichen Abstechzirkel ausgeführt. Die dadurch entstehende Kurve ist dann definiert als der geometrische Ort der Punkte, deren

---

1) Qualitative Betrachtungen dieser Art findet man etwa in dem Buch von Sander, B., Gefügekunde der Gesteine.

gradliniger Abstand von dem Mittelpunkt gleich groß ist. Obwohl diese Anbringungsart sehr einfach erscheint, entstanden doch bei der Berechnung der Verzerrung dieser Kurve erhebliche Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde wurde dieses Verfahren wieder verlassen und die Erzeugung

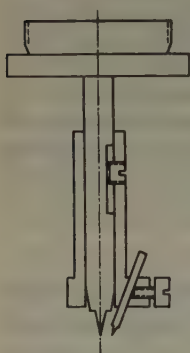


Abb. 1.

prinzipiell durch den Schnitt zweier senkrecht aufeinander stehender Zylinder hervorgerufen; das heißt also, der zylindrische Probestab wird von einem zweiten Zylinder mit wesentlich kleinerem Radius geschnitten. Praktisch wurde das Einritzen mit dem in der Abb. 1 im Längsschnitt gezeigten, einem Nullenzirkel ähnlichen Apparat durchgeführt. Wesentlich ist dabei, daß der Apparat statt eines Objektives in einen Mikroskoptubus eingeschraubt werden konnte. Für die Untersuchung der Verformung war es notwendig, in jedem Verzerrungszustand sowohl die genaue Lage der eingeritzten Kurven auf dem Probestab durch Angabe der Zylinderkoordinaten  $r$  und  $\varphi$  zu wissen, als auch die Be-

stimmungsstücke einer Ellipse — die Größe der Achsen und den Winkel der Achsen gegen die Stabachse — auszumessen. Die axiale Entfernung der Schnittkurven sollte auf  $\frac{1}{100}$  mm, der Winkel  $\varphi$  und der Win-



Abb. 2.

kel der großen Ellipsenachse auf  $\frac{1}{4}^\circ$  und die Länge der Ellipsenachsen auf  $\frac{5}{1000}$  mm genau gemessen werden. Zur Ausmessung stand das schon in der erwähnten Arbeit genannte Meßmikroskop mit Kreuzschlitten zur Verfügung. Wegen des für meine Zwecke zu geringen Meßbereiches der Schlitten und wegen der Unmöglichkeit, den Winkel  $\varphi$  zu messen, wurde noch eine Zusatzapparatur gebaut, die in Abb. 2 dargestellt ist. Der Stab befindet sich für die Messung in einem genau passenden Rohr, das zur Vermeidung einer Verwindung in einem U-Blech festgelötet war. Das Rohr hatte, um eine Untersuchung des Stabes an allen Stellen auch bei größter Dehnung zu ermöglichen, eine Länge von 50 cm. Der Stab war an einer axial verschiebbaren Vierkantstange festgemacht und konnte mittels des links sichtbaren Meßrades um seine Achse gedreht werden. Das Objektiv des Meßmikroskopes konnte, wie schon erwähnt, gegen den Einritzapparat ausgetauscht werden. Da die optische Ausrüstung des Meßmikroskopes sehr gering war, wurde daneben noch ein großes Seibertsches Mikroskop aufgestellt und genau einjustiert. Fernerhin war es möglich, einen vorhandenen Phokusaufsatz auf das Mikroskop aufzusetzen, um damit Aufnahmen von besonders wichtigen Stellen der Staboberfläche zu machen. Mittels der Tubusfeineinstellung war es auch möglich, an wichtigen, gewölbten Stellen die Krümmung zu messen. Da die Drehung des Okulars gemessen werden konnte, wurde auch die Ausmessung der Gleitlinienrichtung unter diesem Mikroskop vorgenommen.

Der Bau eines weiteren Apparates war nötig für die Bestimmung der Orientierung der Kristalle. Für diese Orientierungsbestimmung stehen hauptsächlich zwei ausgearbeitete Methoden zur Verfügung: Die optische und die röntgenographische Methode. Die optische Methode beruht auf der Tatsache, daß linear polarisiertes Licht von dem Metallkristall dann und nur dann als solches reflektiert wird, wenn der einfallende Strahl mit dem Lot einer Würfelfläche zusammenfällt. Im anderen Falle erhalte ich elliptisch polarisiertes Licht. Dieses Verfahren wurde von J. Weerts (6) ausgebaut. Ein Vorteil dieser Methode ist vor allem die Schnelligkeit, mit der die Bestimmung erfolgt; ein Nachteil dagegen, daß die Proben erst geätzt werden müssen, und zwar hängt die Genauigkeit wesentlich von der Güte der Ätzung ab. Bei der röntgenographischen Methode wird — am besten nach dem Verfahren von E. Schiebold und G. Sachs (7) — von dem Kristall bei beliebiger Lage eine Laueaufnahme gemacht und dann aus der stereographischen Projektion dieser Aufnahme durch Wälzen die Orientierung ermittelt. Von Vorteil ist bei diesem Verfahren, daß der Stab nicht geätzt zu werden braucht; auch können kleine Gebiete unter-

sucht werden. Nachteilig wirken sich dagegen die langen Belichtungszeiten aus, die bei mehreren Kristallen im Stab und vielen Belastungen sich ungünstig bemerkbar machen. In der Genauigkeit ist, wie ich gefunden habe, das optische Verfahren mit etwa doppelt so großer Genauigkeit überlegen; es ist aber zu bemerken, daß mit wachsender Verformung die Fehlergrenze bei beiden Verfahren rasch wächst. Für meine Zwecke schien es am vorteilhaftesten zu sein, beide Verfahren zu kombinieren, um sowohl den Vorteil der schnellen Bestimmung als auch die Möglichkeit



Abb. 3.

zu besitzen, einzelne Stellen der Oberfläche genauer zu untersuchen. Da für das optische und auch für das röntgenographische Verfahren eine Apparatur zum Aufhängen und Einstellen des Stabes nötig war, erschien es von vornherein klar, für beide Verfahren einen einzigen Apparat zu bauen. Es war dafür schon ein Vorbild vorhanden in dem von J. Weerts (6) angegebenen Apparat zur optischen Bestimmung. Jedoch der Zweck der Bestimmung in meinem Falle und die Größe der verwendeten Probestäbe — bis zu 250 mm lang — machten eine Reihe von konstruktiven Änderungen nötig. Abb. 3 zeigt eine Photographie des Orientierungsapparates, aus der der Aufbau ersichtlich ist. Die Beleuchtung erfolgte mit einer auf der Abbildung nicht sichtbaren Punktlichtlampe. Die Drehung der Rahmen konnte auf  $1^\circ$  abgelesen und auf  $0,1^\circ$  geschätzt werden.



Der innere Rahmen konnte noch gehoben und gesenkt werden. Das in der Abbildung rechte Führungsrohr des inneren Rahmens ist um seine Achse drehbar und wird fest mit dem Probestab verbunden, während das linke Rohr feststeht.

Eine Schwierigkeit bot am Anfang die starre und doch leicht lösbare Verbindung des Stabes mit dem drehbaren Führungsrohr. Nach mehreren Versuchen wurde der Stab an einem Führungsstück starr befestigt, das in dem Führungsrohr verschiebbar war. Durch diese Art der Befestigung saß der Stab sowohl fest, konnte beliebig oft entfernt werden und wieder eingesetzt werden, ohne daß sich seine Lage in dem Führungsrohr änderte, und konnte, was für die Proben mit mehreren Kristallen wichtig ist, axial beliebig verschoben werden. Auf dieselbe Weise wurde der Stab auch an dem Vierkant des Meßmikroskopes festgemacht. Es war dadurch eine eindeutige Beziehung zwischen der Lage im Goniometer und der im Meßmikroskop vorhanden.

Für die Herstellung von Röntgenaufnahmen war es nur nötig, den äußeren Rahmen senkrecht zu stellen, den inneren Rahmen aus der für die optische Beobachtung gefundenen Stellung um  $90^\circ$  zu drehen und auf die auf dem Grundgestell festgemachte Dreikantschiene Blende und Kassette zu setzen. Die Stellung der Röhre war auf dem Grundbrett markiert.

### **Aufstellung der Formeln für die Verzerrung der eingeritzten Kurven.**

Das Bestreben, aus der Verzerrung der eingeritzten Kurven auf die Verformung des Kristalles zu schließen, machte eine eingehende analytische Behandlung des Verzerrungsvorganges dieser Kurven notwendig. Diese Rechnung gilt nur für unendlich lange Kristalle; es wird also hier von dem Einfluß etwaiger Korngrenzen abgesehen.

Für die Darstellung der Verzerrung der Kurven dienten als Grundlage die von F. v. Göler und G. Sachs (8) für die Kinematik des Gleitens aufgestellten Formeln. Allerdings wurde für die doppelte Gleitung ein anderer Ansatz gemacht, der die Versuche besser wiedergibt.

Es ist nicht nötig, auf die Formeln für die einfache Gleitung einzugehen, da sie in der erwähnten Arbeit und auch in anderen Arbeiten oft genug dargestellt worden sind. Ich will deshalb gleich zur doppelten Gleitung übergehen.

Die wesentliche Voraussetzung, die v. Göler und Sachs für die Aufstellung der Formeln benutzten, besteht darin, daß für irgend einen Punkt des Kristalles die beiden möglichen Gleitkombinationen gleichzeitig, das heißt ohne bevorzugte Reihenfolge, wirksam sind. Die Endlage

des Punktes ergibt sich dann unter der Annahme unendlich kleiner Abgleitung durch vektorielle Addition der für die beiden einfachen Gleitungen erhaltenen Verschiebungen. In Formeln ausgedrückt, ergibt sich folgende Rechnung.

Ich benutze als Koordinatensystem  $x \equiv [100]$ ,  $y \equiv [011]$ ,  $z \equiv [0\bar{1}1]$ . In analoger Führung der Rechnung wie bei v. Göler und Sachs und unter Benutzung derselben Bezeichnungen ergibt sich dann für die Gleitung nach den einzelnen Koordinaten

$$dx = \sqrt{2/3} \cdot x \cdot dt, \quad dy = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot x \cdot dt, \quad dz = 0 \quad (1)$$

oder integriert:

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cdot e^{\sqrt{2/3} \cdot t} \\ y &= 1/2 \cdot \sqrt{2} \cdot x_0 \cdot (e^{\sqrt{2/3} \cdot t} - 1) + y_0. \\ z &= z_0 \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei bedeuten  $x_0, y_0, z_0$  die Koordinaten des nicht verschobenen Punktes. Aus diesen Gleichungen ergeben sich dann, wenn ich den Winkel zwischen dem Stabpol und der Richtung  $[211]$   $\gamma$  nenne, die von v. Göler und Sachs aufgestellten Formeln

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin \gamma_0}{\sin \gamma}, \quad t^* = \sqrt{6} \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{2} \cdot \operatorname{ctg} \gamma}{1 + \sqrt{2} \cdot \operatorname{ctg} \gamma_0}, \quad (3)$$

die die Größe der Abgleitung aus der Dehnung zu berechnen gestatten. In der Formel ist  $t^* = 2t$ , wo  $t$  der Gleitbetrag nach jeder einzelnen Richtung ist.

Nun sind ja sowohl die einfachen als auch die zusammengesetzten Gleitungen (2) affine Transformationen. Bei einer affinen Transformation ist die Transformationsdeterminante gleich dem Volumenverhältnis des transformierten Körpers zu dem nicht transformierten. Für die einfache Gleitung hat die Determinante den Wert 1, wie man sich leicht überzeugen kann; es tritt also keine Volumendilatation ein. Anders ist es dagegen bei der Transformation (2). Die Determinante hat hier den Wert

$$\frac{V}{V_0} = \begin{vmatrix} e^{\sqrt{2/3} \cdot t} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot (e^{\sqrt{2/3} \cdot t} - 1) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = e^{\sqrt{2/3} \cdot t},$$

d. h. die vektorielle Addition der beiden einfachen Gleitungen ergibt eine beträchtliche Volumendilatation. So würde z. B. für  $t = 0,5$  — ein Gleitbetrag, den ich selbst an einem Stab gemessen habe —  $V/V_0$  den Wert 1,5 annehmen. Nun habe ich aber weder bei meinen eigenen Mes-

sungen, noch aus den von v. Göler und Sachs angegebenen Daten eine derartig große Volumendilatation gefunden; auch bei den bisherigen Untersuchungen ist stets eine merkliche Volumenkonstanz bei der plastischen Verformung festgestellt worden. Darnach ist also die Annahme, daß die beiden Gleitungen gleichzeitig vor sich gehen, nicht mehr haltbar.

Einen Ansatz, bei dem keine Volumendilatation vorhanden ist, erhalte ich, wenn ich im Gegensatz dazu die Annahme mache, daß die beiden Gleitungen nacheinander stattfinden. Der Vorgang ist in Abb. 4 schematisch dargestellt.

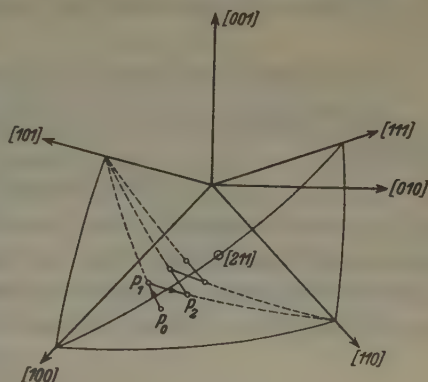


Abb. 4.

Wenn ich die Gleitkombination  $\begin{pmatrix} 11\bar{1} \\ 101 \end{pmatrix}$  mit I und  $\begin{pmatrix} 1\bar{1}1 \\ 110 \end{pmatrix}$  mit II bezeichne, so bewegt sich der Stabpol von dem Anfangspunkte  $P_0$  aus nach der Kombination I auf dem Großkreis durch  $P_0$  und  $[101]$  in Richtung nach  $[101]$  zunächst bis zur Grenze  $[100]$ – $[111]$  des Dreiecks und infolge eines gewissen Beharrungsvermögens noch um einen kleinen Betrag bis  $P_1$  in das anliegende Dreieck. In diesem Punkt hört die Gleitung nach I auf und das System II tritt in Tätigkeit. Der Stabpol bewegt sich dann auf dem Großkreis durch  $P_1$  und  $[110]$  auch wieder um einen kleinen Betrag über die Dreiecksgrenze hinaus bis nach  $P_2$ . In diesem Punkt setzt dann wieder die Gleitung nach I ein. Die Punkte  $P_n$  liegen der Grenzlinie  $[100]$ – $[110]$  beliebig nahe; der Gleitbetrag, der den Stabpol aus dem Punkt  $P_n$  in den Punkt  $P_{n+1}$  überführt, ist dann auch unendlich klein. Das ist das schon bekannte Modell, welches für die Rechnung benutzt wurde.

In Wirklichkeit wird der Übergang von System I zum System II und umgekehrt in den Punkten  $P_1, P_2$  usw. nicht plötzlich vor sich gehen, sondern von der Grenze des Dreiecks aus wird das neue System von dem Gleitbetrag Null beginnend, immer stärker in Tätigkeit treten, während die Betätigung von System I abnimmt. Im Modell wird jedoch angenommen, daß der Gleitbetrag für jede einzelne Gleitung  $P_n P_{n+1}$  derselbe ist.

Ich betrachte nun etwa den Punkt  $P_{2n}$  und wende auf ihn hintereinander die unendlich kleinen Gleitungen I + II an<sup>1)</sup>. Dadurch geht

1) Die Verwendung der einzelnen Gleitungen I und II für sich ist nicht möglich, da reine Verzerrungen keine Gruppen bilden.

der Punkt  $P_{2n}$  in den unendlich benachbart liegenden Punkt  $P_{2n+2}$  über. Indem ich nun diese unendlich kleine Transformation unendlich oft wiederhole, erhalte ich eine endliche Transformation, die den Punkt  $P_{2n}$  in den um ein endliches Stück entfernt liegenden Punkt  $P_{2m}$  überführt.

Zur Erklärung des Rechenvorganges diene folgendes<sup>1)</sup>:

Ich betrachte eine Schar von Transformationen, die durch die Gleichungen

$$x_i = f_i(x_{01}, x_{02}, x_{03}; t); \quad i = 1, 2, 3$$

definiert ist. Dabei sollen die  $f_i$  analytische Funktionen und bezüglich der  $x$  unabhängig voneinander sein.  $t$  ist der Parameter. Ich entwickle nun die Funktionen  $f_i$  nach dem Taylorschen Satze nach Potenzen von  $t$  und breche nach der ersten Potenz ab:

$$x_i = x_0 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) \cdot dt.$$

Diese letzte Gleichung definiert dann die infinitesimale Transformation. Ihre unendlich oftmalige Anwendung, durch die ich zur endlichen Transformation gelange, geschieht durch Integration der Gleichungen

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \left( \frac{\partial f_i(x_{01}, x_{02}, x_{03})}{\partial t} \right)_{t=0}$$

mit den Anfangsbedingungen  $x_i = x_{0i}$  für  $t = 0$ .

Für die Durchführung der Rechnung benutze ich das Koordinatensystem  $x \equiv [100]$ ,  $y \equiv [011]$ ,  $z \equiv [0\bar{1}1]$ . Zuerst nehme ich die Schiebung nach I vor. Der Punkt  $(x_0 y_0 z_0)$  wird dadurch in den Punkt  $(\bar{x} \bar{y} \bar{z})$  übergeführt; die Schiebung II führt  $(\bar{x} \bar{y} \bar{z})$  in  $(xyz)$  über

$$\bar{x}_i = \mathfrak{B} \cdot x_{0i}, \quad x_i = \mathfrak{A} \cdot \bar{x}_i.$$

Die zu (1) und (2) analogen Formeln heißen dann:

$$dx = \sqrt{2/3} \cdot x \cdot dt; \quad dy = \sqrt{1/3} \cdot x \cdot dt; \quad dz = -\sqrt{2/3} \cdot z \cdot dt. \quad (4)$$

Die Integration des Systems (4) ergibt unter Beachtung der Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cdot e^{\sqrt{2/3} \cdot t} \\ y &= x_0 \cdot \sqrt{1/2} \cdot (e^{\sqrt{2/3} \cdot t} - 1) + y_0 \\ z &= z_0 \cdot e^{-\sqrt{2/3} \cdot t} \end{aligned} \quad (5)$$

1) Der hier behandelte Fall ist ein Spezialfall einer endlichen  $r$ -gliedrigen kontinuierlichen Transformationsgruppe, und zwar ist es eine eingliedrige Gruppe, weil nur ein wesentlicher Parameter auftritt, nämlich der Gleitbetrag  $t$ .



Die Transformationsdeterminante hat dann den Wert:

$$\frac{V}{V_0} = \begin{vmatrix} e^{\sqrt{2/3} \cdot t} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{\sqrt{2/3} \cdot t} - 1 \right) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\sqrt{2/3} \cdot t} \end{vmatrix} = 1.$$

Es findet also keine Volumendilatation statt.

Ein Vergleich von (5) mit (2) zeigt, daß die Transformationsformeln für die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten dieselben sind, nur bei der  $z$ -Koordinate tritt eine Änderung ein. Daraus erklärt sich auch die Tatsache, daß die von v. Göler und Sachs aus den Formeln (2) gezogenen Folgerungen dennoch richtig sind; insbesondere also die Gleichungen (3), die die Lage des Stabpoles und die Größe der Abschiebung angeben. Zur Herleitung dieser Formeln wurde nur die erste der Formeln (2) gebraucht, und diese stimmt eben in (2) und (5) überein.

#### Aufstellung der Formeln für die Verzerrung der Kurven.

Im Interesse der Einheitlichkeit der Darstellung würde es liegen, für die einfache wie auch für die doppelte Gleitung ein einziges Koordinatensystem und zwar das oben benutzte:  $x \equiv [100]$ ,  $y \equiv [011]$ ,  $z \equiv [0\bar{1}1]$  zu gebrauchen. Es zeigte sich aber, daß bei Benutzung dieses Koordinatensystems die Formeln für die einfache Gleitung unverhältnismäßig kompliziert und dadurch die praktische Berechnung erschwert wurde. Deshalb wurde für die einfache Gleitung das passende System  $\xi \equiv [11\bar{1}]$ ,  $\eta \equiv [101]$ ,  $\zeta \equiv [1\bar{2}1]$  beibehalten.

Die eingeritzte Kurve ist eine räumliche Kurve. Nun zeigte die Betrachtung der verzerrten Kurven bei einer Blickrichtung ungefähr senkrecht zur Zylinderoberfläche eine Ellipse. Es schien deshalb zweckmäßig zu sein, nicht die Verzerrung der Raumkurve selbst, sondern die einer Projektion auf die Tangentialebene zu untersuchen. Dabei ist zu beachten, daß im verzerrten Zustand die orthogonale Projektion der eingeritzten Kurve auf die Tangentialebene keine Ellipse gibt. Die dazu nötige Projektionsrichtung wird vielmehr durch die Größe der Verzerrung bestimmt.

Ich kann also die Verzerrung der Schnittkurve verfolgen, wenn ich die Verzerrung eines Kreises auf der Tangentialebene verfolge. Weiterhin kann ich noch eine Vereinfachung treffen, indem ich nicht die Tangentialebene selbst, sondern eine dazu parallele durch die Stabachse betrachte und schließlich noch den Kurvenmittelpunkt in den Nullpunkt verlege. Für sich ist dann die Frage zu behandeln, wie sich infolge der Gleitung der Abstand des Kreismittelpunktes vom Nullpunkt ändert.

Für die Betrachtung der Veränderung auf der Zylinderoberfläche ist es nötig, einen Bezugspunkt zu wählen. Dazu wird der Mittelpunkt einer geeignet liegenden Schnittkurve  $C_0$  benutzt. Auf ihn werden sämtliche Kurven  $C_n$  in sämtlichen Zuständen bezogen. Um die Lage der Bezugskurve auf dem Stab zu fixieren, wird ihre Lage gegenüber den Kristallachsen festgelegt, da diese allein während der Verformung fest bleiben. Nun ist zwar bekannt, daß als Gleitsystem die Kombination  $\left(\frac{11\bar{1}}{101}\right)$  in Tätigkeit tritt; es ist aber nicht bekannt, welchen der vorhandenen Oktaeder- und Dodekaederrichtungen ich diese Bezeichnung geben soll. Es war deshalb nötig, in die stereographische Projektion des Probestabes zu den gemessenen Würfelachsen noch die Oktaeder- und Dodekaederrichtungen einzuzeichnen. Diejenige Oktaederrichtung, die mit der Stabachse annähernd einen Winkel von  $45^\circ$  bildet, ist dann erfahrungsgemäß die Normale der in Tätigkeit tretenden Gleitebene. In Zweifelsfällen wurde der Maximalwert des Ausdruckes  $\cos \varphi \cdot \cos \theta$  bestimmt, wobei  $\varphi$  und  $\theta$  die Winkel der Oktaederrichtung und der zugehörigen Dodekaederrichtung mit der Stabachse sind, und dadurch die in Tätigkeit tretende Kombination gefunden. Mit der Festlegung von  $[11\bar{1}]$  und  $[101]$  war dann auch die  $[100]$ -Richtung bestimmt, die als Bezugsrichtung genommen wurde. Zur Festlegung des Bezugspunktes lege ich durch die Richtung  $[100]$  und die Stabachse einerseits und den Mittelpunkt der Bezugskurve und die Stabachse andererseits Ebenen. Der Winkel zwischen beiden Ebenen gibt dann die Lage der Bezugskurve an. Weiterhin ist noch zur Bestimmung des Vorzeichens dieses Winkels die Festlegung des Drehsinnes auf dem Stab nötig: Wenn ich von einem beliebigen Punkt der Stabachse nach dem Nullpunkt hinsehe, soll die Zählung entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn vor sich gehen.

### 1. Einfache Gleitung.

Zur Darstellung des  $n$ -ten Kreises nehme ich in der Ebene  $E_{0n}$ , in der der Kreis liegt, ein neues Koordinatensystem  $[u_0 v_0 w_0]$  an, und zwar soll die  $u_0$ -Achse mit der Stabachse zusammenfallen; die  $v_0$ -Achse liege in der Ebene  $E_{0n}$ . Durch die Ausführung der einfachen Gleitung geht der Kreis

$$u_0 = r \cdot \cos \alpha, \quad v_0 = r \cdot \sin \alpha \quad (6)$$

über in die Ellipse

$$\begin{aligned} u &= A_{11} \cdot r \cdot \cos \alpha + A_{12} \cdot r \cdot \sin \alpha \\ v &= A_{21} \cdot r \cdot \cos \alpha + A_{22} \cdot r \cdot \sin \alpha. \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei ist  $[uvw]$  ein kartesisches Koordinatensystem, dessen  $u$ -Achse mit der Stabachse zusammenfällt und dessen  $v$ -Achse in der Ebene  $E_n$  liegt,

in die die Ebene  $E_{0n}$  durch die Gleitung übergegangen ist. Die Koeffizienten  $A_{ik}$  hängen von der Anfangslage der Stabachse, der Ebene  $E_{0n}$  und von dem Gleitbetrag  $t$  ab. Durch Elimination des Parameters erhalte ich dann die explizite Darstellung der Ellipse:

$$\alpha_{11} u^2 + \alpha_{22} v^2 + 2 \alpha_{12} u \cdot v + \alpha_{33} = 0, \quad (8)$$

aus der ich durch Anwendung der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \lambda & \alpha_{12} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

die Achsen  $a$  und  $b$  der Ellipse bestimmen kann zu  $a = \sqrt{-\frac{\alpha_{33}}{\lambda_1}}$ ,  $b = \sqrt{-\frac{\alpha_{33}}{\lambda_2}}$ .  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind die Wurzeln der Säkulargleichung. Ferner ist der Winkel  $\omega$ , den eine der Hauptachsen mit der  $u$ -Achse bildet, gegeben durch

$$\operatorname{tg} 2\omega = \frac{2 \alpha_{12}}{\alpha_{11}^2 - \alpha_{22}^2}.$$

Bei der praktischen Berechnung zeigte es sich, daß  $A_{12}$  in den meisten Fällen sehr klein war und  $A_{12}^2$  überhaupt vernachlässigt werden konnte. Dann wird aber  $\lambda_1 = A_{22}^2$ ,  $\lambda_2 = A_{11}^2$  und damit  $a = r \cdot A_{11}$ ,  $b = r \cdot A_{22}$ , wobei  $r$  der Radius des ursprünglichen Kreises ist. Da aber  $A_{11}$  nur von der Lage der Stabachse abhängt, hat  $a$  für alle über die Oberfläche verteilten Kurven denselben Wert.  $b$  hängt dagegen noch von der Lage auf dem Stab ab.

Berechnung der Größe der Achsen der Querschnittsellipse des Zylinders.

Die Gleichung des Kreiszylinders vor der Verformung heißt

$$\begin{aligned} \xi_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_1 + \eta_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_2 + \zeta_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_3 - 2 \xi_0 \eta_0 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ - 2 \xi_0 \zeta_0 \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 - 2 \eta_0 \zeta_0 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - R^2 = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

wö  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  die Winkel der Zylinderachse gegen  $(\xi_0 \eta_0 \zeta_0)$  sind. Durch Einsetzen der Transformationsgleichungen für die einfache Gleitung erhalte ich die Gleichung des elliptischen Zylinders:

$$\alpha_{11} \xi^2 + \alpha_{22} \eta^2 + \alpha_{33} \zeta^2 + 2 \alpha_{12} \xi \eta + 2 \alpha_{13} \xi \zeta + 2 \alpha_{23} \eta \zeta + \alpha_{44} = 0, \quad (10)$$

wobei

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \sin^2 \alpha_1 + t^2 \cdot \sin^2 \alpha_2 + 2 t \cos \alpha_1 \cos \alpha_2, & \alpha_{22} &= \sin^2 \alpha_2, & \alpha_{33} &= \sin^2 \alpha_3 \\ \alpha_{12} &= -(\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + t \cdot \sin^2 \alpha_2), & \alpha_{23} &= -\cos \alpha_2 \cdot \cos \alpha_3, \\ \alpha_{13} &= t \cdot \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 \\ \alpha_{44} &= -R^2. \end{aligned}$$

Die Größe der Halbachsen der Querschnittsellipse erhalte ich wieder durch Anwendung der Säkulargleichung

$$\lambda^2 - C\lambda + B = 0$$

mit den beiden Wurzeln  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ . Es ist dabei  $C = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$ ,  $B = \alpha_{11}\alpha_{22} + \alpha_{22}\alpha_{33} + \alpha_{11}\alpha_{33} - \alpha_{12}^2 - \alpha_{23}^2 - \alpha_{13}^2$ . Die Achsen  $A_1$  und  $A_2$  sind dann gegeben durch:

$$A_1 = \sqrt{-\alpha_{44}/\lambda_1}, \quad A_2 = \sqrt{-\alpha_{44}/\lambda_2}.$$

## 2. Doppelte Gleitung.

Die Formeln für die Verzerrung der Kreise bei doppelter Gleitung werden außerordentlich kompliziert. Während bei der einfachen Gleitung am Anfang ein Kreis vorhanden war, ist jetzt, da als Anfangspunkt der Endpunkt der einfachen Gleitung gilt, eine Ellipse vorhanden, deren Achsen mit der Stabachse einen im allgemeinen von  $0^\circ$  verschiedenen Winkel einschließen.

Benutzt wird jetzt das Koordinatensystem  $x \equiv [100]$ ,  $y \equiv [011]$ ,  $z \equiv [0\bar{1}1]$ . Derjenige Gleitbetrag bei einfacher Gleitung, durch den der Stabpol auf die Grenzlinie  $[100]$ — $[111]$  gelangt, sei  $t_d$ ; ebenso tragen alle Variablen für diese Lage den unteren Index  $d$ .

Im System  $(xyz)$  heißt die Gleichung der Ellipse am Ende der einfachen Gleitung:

$$\begin{aligned} x_0 &= M \cdot \frac{1}{3} \cdot \sqrt{3} + N \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} + O \cdot \frac{1}{3} \cdot \sqrt{6} = M' \\ y_0 &= \phantom{M \cdot \frac{1}{3} \cdot \sqrt{3}} N \cdot \frac{1}{2} - O \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} = N' \\ z_0 &= -M \cdot \sqrt{2/3} + N \cdot \frac{1}{2} + O \cdot \frac{1}{3} \cdot \sqrt{3} = O', \end{aligned} \quad (11)$$

wo  $M, N, O$  von den Anfangswerten und  $t_d$  abhängen. Die doppelte Gleitung wird durchgeführt mit den Transformationsformeln (5), wobei noch als Abkürzung  $T_1 = e^{\sqrt{2/3} \cdot t}$ ,  $T_2 = T_1 - 1$  gesetzt wird. Die Gleichung der verzerrten Kreise nach der doppelten Gleitung vom Betrag  $t^* = 2t$  heißt dann in Parameterform:

$$x = M' \cdot T_1, \quad y = M' \cdot \sqrt{1/2} \cdot T_2 + N', \quad z = T_1^{-1} \cdot O'. \quad (12)$$

Zur weiteren Berechnung der Verzerrung ist es noch nötig, die Änderung der Ebene  $E_{nd}$ , in der der Kreis liegt, und diejenige der Stabachse infolge der doppelten Gleitung zu bestimmen. Ich beziehe nun die Ellipse auf ein Koordinatensystem  $(uvw)$ , bei dem die  $u$ -Achse mit der Stabachse zusammenfällt und die  $v$ -Achse in der Ebene  $E_n$  liegt. Nach Transformation auf dieses System und nach Ersetzung der Abkürzungen durch



die ausführlichen Ausdrücke erhalte ich für die verzerrten Kreise in Parameterdarstellung die zur einfachen Gleitung analogen Formeln:

$$\begin{aligned} u &= S_{11} \cdot r \cdot \cos \alpha + S_{12} \cdot r \cdot \sin \alpha \\ v &= S_{21} \cdot r \cdot \cos \alpha + S_{22} \cdot r \cdot \sin \alpha, \end{aligned} \quad (13)$$

wobei die  $S_{ik}$  in komplizierter Weise von  $t$  und den Anfangswerten abhängen. Die Gleichung der Ellipse lautet dann explizit in  $(uvw)$ :

$$u^2 \cdot s_{11} + v^2 \cdot s_{22} + 2u \cdot v \cdot s_{12} + s_{33} = 0, \quad (14)$$

wobei  $s_{11} = S_{21}^2 + S_{12}^2$ ,  $s_{22} = S_{11}^2 + S_{12}^2$ ,  $s_{12} = -(S_{11} S_{21} + S_{22} S_{12})$ ,  $s_{33} = -r^2 \cdot (S_{21} S_{22} - S_{11} S_{22})^2$ . Der Winkel der Ellipsenachse gegenüber der Stabachse ist dann gegeben durch:

$$\operatorname{tg} 2\omega = 2s_{12}/(s_{11} - s_{22}).$$

Die Achsen der Ellipsen  $a$  und  $b$  bestimmen sich dann analog zur Rechnung bei der einfachen Gleitung zu:

$$a = \sqrt{-s_{33}/\lambda_1}, \quad b = \sqrt{-s_{33}/\lambda_2}.$$

wobei  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Wurzeln der Gleichung  $\begin{vmatrix} s_{11} - \lambda & s_{12} \\ s_{12} & s_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$  sind.

In den meisten Fällen konnte bei der praktischen Berechnung  $S_{12}^2$  und  $S_{21}^2$  vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann:  $a = r \cdot S_{11}$ ,  $b = r \cdot S_{22}$ . Da  $S_{11}$  nur von der Lage der Stabachse abhängt, ist  $a$  analog zur einfachen Gleitung für alle Punkte der Staboberfläche konstant.

Die Änderung des elliptischen Zylinders wird in derselben Weise wie bei der einfachen Gleitung berechnet; nur treten hier wie bei der Berechnung der Verzerrung der Kreise analoge Schwierigkeiten dadurch auf, daß der Stab schon am Anfang der doppelten Gleitung ein elliptischer Zylinder ist. Dadurch werden die Formeln umständlich. Ausgangsformel ist (10), wobei  $t = t_d$  gesetzt wird. Als Endformel für die Gleichung des Zylinders ergibt sich:

$$\gamma_{11} x^2 + \gamma_{22} y^2 + \gamma_{33} z^2 + 2xy\gamma_{12} + 2yz\gamma_{13} + 2xz\gamma_{23} + \gamma_{44} = 0. \quad (15)$$

Die Koeffizienten hängen wieder in komplizierter Weise von den Anfangswerten und  $t_d$  ab. Es ist z. B.:

$$\gamma_{11} = \frac{\beta_{11}}{T_1^2} + \frac{1}{2} \frac{T_2^2}{T_1^2} - \sqrt{2} \cdot \beta_{12} \cdot \frac{T_2}{T_1};$$

$$\text{wobei: } \beta_{11} = \frac{\alpha_{11}}{3} + \frac{\alpha_{22}}{2} + \frac{\alpha_{33}}{6} + \frac{1}{3} \sqrt{6} \cdot \alpha_{12} + \frac{2}{3} \sqrt{1/3} \cdot \alpha_{13} + \sqrt{1/3} \cdot \alpha_{23}.$$

$\alpha_{ik}$  sind dabei die in (10) auftretenden Koeffizienten, in denen noch  $t = t_d$  gesetzt ist. Die Berechnung der Größe der Achsen  $A_1$  und  $A_2$  ge-

schiebt in analoger Weise zur einfachen Gleitung. Es ist  $A_1 = \sqrt{\gamma_{44}/\lambda_1}$ ,  $A_2 = \sqrt{\gamma_{44}/\lambda_2}$ , wo  $\lambda_1, \lambda_2$  Wurzeln der Gleichung  $\lambda^2 + (\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33})\lambda + (\gamma_{11}\gamma_{22} + \gamma_{11}\gamma_{33} + \gamma_{22}\gamma_{33} - \gamma_{12}^2 - \gamma_{13}^2 - \gamma_{23}^2) = 0$  sind.

## Genauigkeit der Messungen; Besonderheiten der optischen Messung.

### 1. Längen- und Winkelmessungen.

Die Genauigkeit bei der Ausmessung der Achsen der verzerrten Schnittkurven ist im wesentlichen bedingt durch die Breite der eingeritzten Kontur. Da mit zunehmender Verformung auch die Konturen an Breite zunehmen, war dann die Einstellung etwas schlechter möglich. Auf die sorgsame Herstellung der Kontur wurde deshalb bei dem Einritzen genügend Achtung gegeben. Ein anderer Fehler, der sich aber nicht vermeiden läßt, besteht in der Unmöglichkeit, bei geringem Unterschied der beiden Ellipsenachsen den Winkel der großen Achse mit der Stabachse genau zu bestimmen. Dazu angestellte Messungen ergaben, daß bei Ellipsen mit geringer linearer Exzentrizität der Winkel nur bis auf  $2^\circ$  genau eingestellt werden konnte, während sich dieser Betrag bei scharf ausgeprägten Ellipsen bis auf  $\frac{3}{4}^\circ$  erniedrigte. Diese falsche Einstellung bedeutet, daß nicht die Achse selbst, sondern ein benachbarter Durchmesser gemessen wurde. Der dadurch entstehende Fehler beträgt bei einer Ellipse mit dem maximalen Achsenverhältnis  $a:b = 2:1$ ,  $a = 2$  mm und einer Winkelabweichung von  $1^\circ$  etwa 0,002 mm. Ein weiterer Fehler kann dadurch entstehen, daß trotz der sorgfältigen Bearbeitung des Einritzapparates geringe Abweichungen der Durchmesser der einzelnen Schnittkurven vorhanden waren, die etwa  $+0,004$  mm ausmachten bei einem Durchmesser von 1,5 mm. Als anfänglicher Durchmesser wurde daher das Mittel aus mehreren Stichproben benutzt. Unter Beachtung aller dieser Fehlerquellen wurden die Achsenlängen auf 0,005 mm abgelesen. Das würde bedeuten, daß für die lange Achse einer Kurve, die auch während der Verformung parallel zur Stabachse bleibt, die Dehnung an dieser Stelle mindestens 0,4% betragen muß, um mit Sicherheit festgestellt werden zu können. Der Fehler der Achsenbestimmung beträgt demnach etwa 0,5%. Die Dehnungsmessung, die durch die Messung der Entfernung zwischen den Mittelpunkten der Kurven gemessen wurde, würde dann denselben Fehler aufweisen.

### 2. Optische Messung.

Wie schon oben erwähnt wurde, hängt die Genauigkeit der optischen Messung wesentlich von der Güte der Ätzung ab. Von J. Weerts (6) wurde eine Vorschrift angegeben, nach der man eine gute Ätzung bei Benutzung von Flußsäure/Salzsäure erhalten sollte. Diese Vorschrift erwies sich auch für einige Stäbe gut brauchbar; aber gerade die Stäbe mit mehreren großen Kristallen zeigten ein davon abweichendes Verhalten. Während normale Stäbe in der angegebenen Zeit gut geätzt wurden, erfolgte bei diesen Stäben eine so starke Erwärmung des Bades, daß es nach etwa 30 Sek. kochend heiß war. Die Stäbe waren dann in bezug auf die Ätzung vollkommen verdorben. Da anzunehmen war, daß die Kristalle noch nicht im Gleichgewicht waren, wurden sie bei etwa  $550^\circ$  lange Zeit geglüht, ohne daß eine Besserung eintrat. Eine gute Ätzung konnte aber trotzdem durch Abkürzung der Ätzdauer erhalten werden. Es gelang in allen Fällen, nötigenfalls durch mehrmalige Wiederholung, die Güte der Ätzung so zu steigern, daß die Winkel zwischen den Würfelachsen im

Durchschnitt nur um höchstens  $0,3^\circ$  von  $90^\circ$  abweichen. Die Betrachtung der Stäbe mit brillanter Ätzung unter dem Mikroskop zeigte, daß der ganze Kristall mit gut ausgebildeten tafelartigen Flächen übersät war, während bei dem überätzten Kristall diese Tafeln durch Quer- und Längsrisse fein unterteilt, d. h. neu angegriffen waren und dadurch schlecht reflektierten. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft zeigten noch die Stäbe mit der »anormalen« Ätzung. Bei ihnen waren durchgehend nicht die Würfelflächen angeätzt, sondern abstumpfende Flächen der Form  $\{hk0\}$  und  $\{hkk\}$ . Aus Messungen ergaben sich etwa Flächen der Form  $\{810\}$  und  $\{4011\}$ <sup>1)</sup>.

Die optischen Messungen wurden dreimal wiederholt und der Schwerpunkt des von den drei Meßpunkten gebildeten Dreiecks verwendet. Da zu jeder Richtung auch noch die dazu entgegengesetzte gemessen wurde, wurde dieser Punkt unter Erhöhung der Genauigkeit nochmals korrigiert. Um die Genauigkeit des Goniometers zu prüfen, wurde ein Magnetitkristall vermessen. Es ergab sich zunächst für die Einstellgenauigkeit ein Wert von  $0,1^\circ$  und als Meßgenauigkeit ein Betrag von  $\pm 0,2^\circ$ <sup>2)</sup>. Zum Vergleich der optischen mit der röntgenographischen Methode wurden zwei verschiedene Kristalle eines Stabes erst optisch vermessen, dann um eine Würfelachse in die zur Aufnahme nötige Stellung gedreht und Laueaufnahmen gemacht. Die Auswertung ergab, daß die röntgenographisch gefundenen Pole der Würfelachse beidemal um etwa  $0,5^\circ$  von den optisch gefundenen abwichen. Dann wurde korrigiert und von dem einen Kristall eine weitere Aufnahme gemacht. Die Auswertung ergab auch wieder eine Abweichung von etwa  $\frac{1}{4}^\circ$ . Daraus kann man unter Berücksichtigung der optischen Messung auf eine doppelt so große Genauigkeit der optischen Methode schließen.

### Durchführung der Versuche.

Nach der Fertigstellung wurden die Stäbe sorgfältig geschmirgelt und poliert. Dann wurden sie geätzt, bis, wie oben erwähnt wurde, die Winkel zwischen den Achsen den Sollwert erreicht hatten. Um die Gewinde vor dem Angriff der Ätzflüssigkeit zu schützen, was wegen des erforderlichen straffen Sitzes in den Einspannköpfen unbedingt notwendig war, wurden über die Gewinde Gummifingerlinge gezogen und am Konus durch einen Gummiring fest an den Stab gepreßt. Dieses Verfahren hat sich sehr gut bewährt und ein Eindringen der Flüssigkeit verhindert. Das Einritzen der Kreise war die letzte Vorbereitung. Der Stab mußte nun sehr sorgfältig behandelt werden, da eine Neuätzung nicht erfolgen konnte, wenn nicht die eingeritzten Kurven mit weggeätzt werden sollten. Um eine gute Übersicht über die gegenseitige Lage der Korngrenzen und der

1) Dieselben Flächenformen erhielt z. B. A. Johnsen bei Auflösung von Steinsalzspaltwürfeln in untersättigter Lösung (Johnsen, A., Wachstum und Auflösung der Kristalle).

2) Die Genauigkeit eines üblichen zweikreisigen Goniometers beträgt für gute Flächen etwa 1 Minute. Der Grund für diese größere Genauigkeit liegt in der unterschiedlichen Teilung. Während man bei dem üblichen zweikreisigen Goniometer noch 1 Minute ablesen und auf  $\frac{1}{2}$  Minute schätzen kann, sind die entsprechenden Zahlen hier  $1^\circ$  und  $0,1^\circ$ .



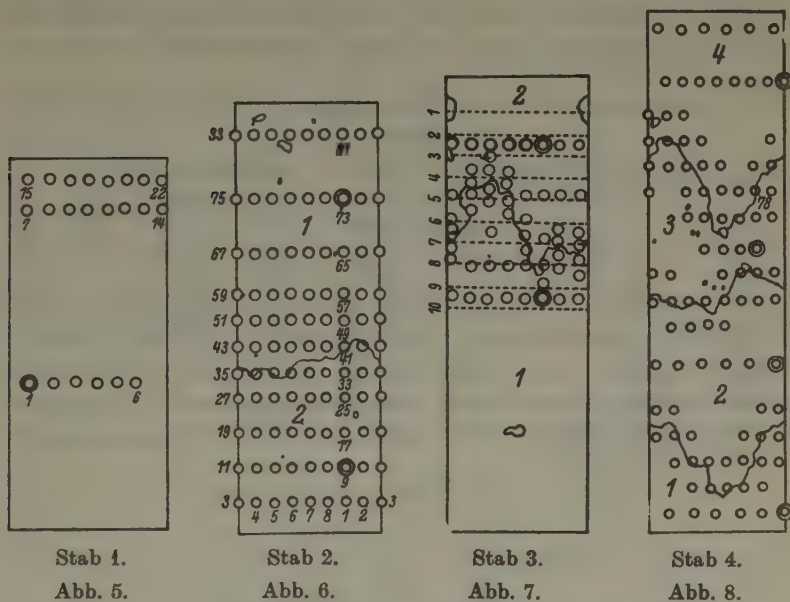
eingritzten Kurven zu haben, wurde von allen Stäben eine Abwicklung der Oberfläche angefertigt, und zwar wurde Zellophan straff um den Stab gelegt und die Korngrenzen und Kurvenmittelpunkte, ferner aber auch alle Verunreinigungen der Oberfläche durch kleine Kristalle mit einer feinen Feder nachgezeichnet. Diese Abwicklung ersetzte in diesem Falle mehrere photographische Aufnahmen des Stabes. Nach diesen Vorbereitungen wurde der Stab stufenweise gedehnt und nach jeder Dehnung wurden die Orientierung, die Durchmesser an verschiedenen Stellen, die Dehnung, die Lage der Kurven auf dem Stabe und die Größe der Achsen, ferner ihr Winkel gegen die Stabachse gemessen. Zur Ausmessung der Kurven wurde das zu untersuchende Gebiet durch Drehen und Verschieben des Stabes so gestellt, daß die Tubusachse mit der Normale in diesem Punkt zusammenfiel. Anfänglich wurde dazu die Einstellung des Winkels  $\varphi$  und der Schlittenstellung aus der gemessenen Konturkurve berechnet; später aber war infolge der darin erlangten Übung diese Berechnung nicht mehr nötig. Die Untersuchung der Kurve müßte nach der Angabe auf Seite 259 in der Richtung erfolgen, in der die Kurve auf die Tangentialebene projiziert wird. Der Stab hätte dann um eine Achse senkrecht zur Stab- und Tubusachse gedreht werden müssen. Der durch die Vernachlässigung dieser Drehung entstehende Fehler kann aber, wie eine Untersuchung zeigte, unbeachtet bleiben. Auch die auftretenden Gleitlinien wurden untersucht; an einigen Stellen wurde auch die Dichte der Gleitlinien gemessen. Von wesentlich erscheinenden Stellen der Oberfläche wurden Aufnahmen mit dem Phoku-Aufsatz gemacht.

### Versuche.

Es wurden folgende Stäbe untersucht: Zwei Einkristallstäbe (Stäbe 1 und 7), zwei Stäbe mit je zwei Kristallen (Stäbe 2 und 3), ein Stab mit vier Kristallen (Stab 4). Ferner noch zwei Stäbe mit etwa 20 Kristallen (Stäbe 5 und 6). In den folgenden Abb. 5–8 sind die Abwicklungen der Oberfläche der Stäbe 1–4 dargestellt. Die Bezugskurve für die eingeritzten Kurven eines Kristalles ist dabei durch einen Doppelkreis gekennzeichnet. Die azimuthale Differenz zwischen zwei Kurvenreihen betrug durchschnittlich  $45^\circ$ . Der Durchmesser des einritzenden Zylinders betrug bei den Stäben 1–4 ungefähr 1,5 mm; bei den Stäben 5 und 6 etwa 1,7 mm. Ehe die Kurven eingeritzt wurden, wurde der günstigste Durchmesser ermittelt. Auf dem Stab 1 wurden zu diesem Zweck drei Reihen Kurven mit verschiedenem Durchmesser eingeritzt, und zwar betrug dieser für die erste Reihe 0,93 mm, für die zweite Reihe 1,49 mm und für die dritte Reihe 2,78 mm. Der Durchmesser der dritten Reihe



erwies sich als zu groß; die von der Kurve eingeschlossene Fläche war wegen ihrer Größe unbrauchbar in der Nähe der Korngrenzen, da eine ungleichmäßige Verzerrung zu befürchten war. Günstig wirkte dagegen die Größe des Durchmessers auf die Fehler bei der Ausmessung ein. Bei



dem Durchmesser der ersten Reihe waren natürlich die Verhältnisse gerade umgekehrt, jedoch war die Genauigkeit für die Längenmessung dann zu gering. Es wurde deshalb der Durchmesser  $d = 1,5$  mm als günstigster, beide Forderungen: kleines Gebiet und doch genügende Meßgenauigkeit erfüllender Wert gewählt.

Als Darstellungsart für die Wanderung des Stabpoles mit wachsender Belastung wurde die von v. Göler und Sachs angewendete benutzt. In der Tabelle I sind als Beispiel die erhaltenen Werte für den Stab 2 angeführt.

Zur genaueren Bestimmung wurde der jeweilige Querschnitt noch aus der Dehnung bestimmt. Das Mittel aus beiden Messungen wurde für die Berechnung der Abgleitung benutzt. Die Art, wie die Dehnung dabei bestimmt wurde, bedarf noch einer Erwähnung. Bei diesen kurzen Kristallen hat eine Bestimmung der Dehnung nur dann einen Sinn, wenn die Meßstrecke in einem Gebiet gleichmäßiger Dehnung liegt. Es ist aber andererseits klar, daß im Interesse der Meßgenauigkeit die Meßstrecke so

groß wie möglich gewählt werden muß. Es wurde nun nicht etwa ein Intervall in der Mitte des Kristalles von vornherein als Meßstrecke markiert, sondern die Meßstrecke wurde erst nach Beendigung der Versuche an diesem Stab festgelegt, und zwar wurden bei den längeren Kristallen (wie etwa bei Kristall 1 des Stabes 2) die Entfernungen zwischen den Mittelpunkten der Kurven, bei den kurzen Kristallen dazu noch Entfer-

Tab. I. Zusammenstellung der gemessenen Größen des Stabes 2.

1. Kristall 1.

Nr.	Last kg	Dehnung %	Durchmesser		Quer- schnitt mm <sup>2</sup>	Winkel der Stab- achse geg. ( $\xi\eta\zeta$ )			$t$ %
			2A <sub>1</sub> mm	2A <sub>2</sub> mm		°	°	°	
1	0	0	10,20	10,20	81,75	52,2	43,7	71,5	0
2	268	5,13	19	9,74	77,825	54,3	41,2	72,4	10,7
—	—	—	—	—	76,60	55,0	40,4	72,8	14,7
3	309	10,04	15	9,35	74,375	—	—	—	—
4	320	21,17	13	8,49	67,525	—	—	—	—
5	327	31,57	10	7,83	62,135	—	—	—	—
6	330	44,20	10,03	7,35	57,90	—	—	—	—
7	332	Einschnürung!							

1. Kristall 1 (Fortsetzung).

Nr.	$\gamma$	$t^*$	$t$	$\tau$	$\sigma$	
	°	%	gesamt %	kg mm <sup>2</sup>	kg mm <sup>2</sup>	
1	—	—	0	0	0	Einfache Gleitung
2	—	—	10,7	1,51	3,44	
—	28,2	0	14,7	—	—	Beginn der doppelten Gleitung
3	27,3	6,3	21,0	1,84	4,15	
4	24,7	27,7	42,4	2,12	4,74	
5	22,5	47,2	61,9	2,38	5,26	
6	21,0	61,7	76,4	2,58	5,60	
7	Einschnürung!					

2. Kristall 2.

Nr.	Last kg	Dehnung %	Durchmesser		Quer- schnitt mm <sup>2</sup>	Winkel der Stab- achse geg. ( $\xi\eta\zeta$ )			$t$ einf. %
			2A <sub>1</sub> mm	2A <sub>2</sub> mm		°	°	°	
1	0	0	10,25	10,25	82,55	42,1	51,5	104,3	0
2	268	15,1	31	8,80	71,525	50,0	42,7	102,2	30,5
3	309	39,6	35	7,23	58,935	58,1	34,1	100,6	71,1
4	320	52,9	38	6,63	54,03	59,3	32,6	99,8	92,2
—	—	—	—	—	52,668	61,6	30	98,9	98,4
5	327	60,9	38	6,28	51,275	—	—	—	—
6	330	69,8	38	5,94	48,515	—	—	—	—
7	332	73,5	10,36	5,87	47,70	—	—	—	—

Tabelle I (Fortsetzung).

## 2. Kristall 2 (Fortsetzung).

Nr.	$\gamma$ Minuten	$t^*$ %	$t$ gesamt %	$\tau$ kg mm <sup>2</sup>	$\sigma$ kg mm <sup>2</sup>	
1	—	—	0	0	0	Einfache Gleitung
2	—	—	30,5	1,77	3,75	
3	—	—	71,1	2,30	5,24	
4	—	—	92,2	2,54	5,92	
—	45	—	98,4	—	—	Beginn der doppelten Gleitung
5	44,1	6,5	104,9	2,62	6,37	
6	42,6	19,9	118,3	2,80	6,80	
7	44,1	24,1	122,4	2,86	6,95	

nungen zwischen besonderen Meßmarken durch Schachtelung ausgemessen, indem die Dehnungen für die immer kleiner werdenden Meßstrecken bestimmt wurden. Die Dehnung nimmt natürlich mit Annäherung an die Mitte des Kristalles zu. Wenn für zwei aufeinanderfolgende Meßstrecken die Dehnung ungefähr konstant blieb, war damit gezeigt,

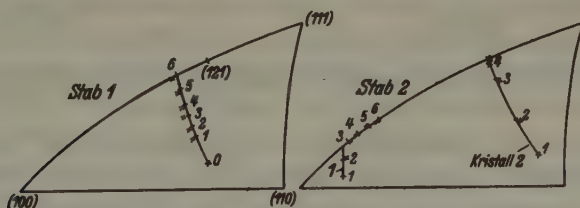


Abb. 9.

Abb. 10.

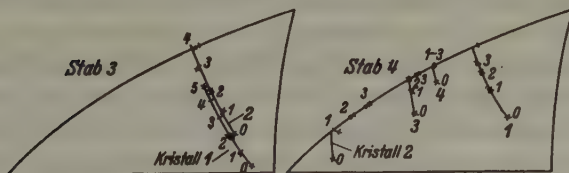


Abb. 11.

Abb. 12.

daß die Verformung schon in dem größeren Bereich ungefähr gleichmäßig war; es wurde dann die größere Meßstrecke benutzt. Dieses Verfahren wurde für alle Kombinationen und Belastungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß für jeden Kristall bei allen Belastungen dieselbe Meßstrecke benutzt werden konnte. Der Gleitbetrag  $t$  wurde mit den von v. Göler und Sachs (1) angegebenen Formeln nach einigen notwendigen Richtiggstellungen durchgeführt. In den Abb. 9–12 sind für die Stäbe 1–4

die Lagen des Stabpoles in dem Grunddreieck  $[100] - [110] - [111]$  eingetragen<sup>1)</sup>. Die gemessenen Punkte sind durch Kreuze dargestellt.

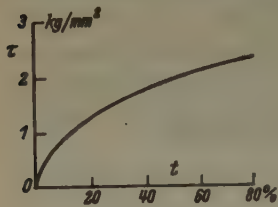


Abb. 13.

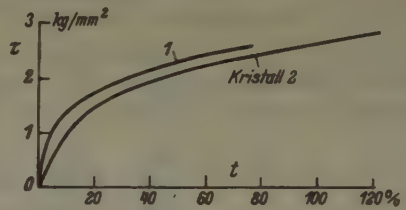


Abb. 14.

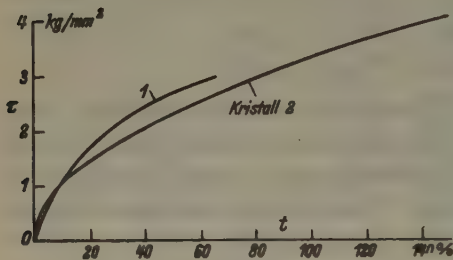


Abb. 15.

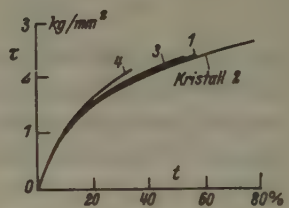


Abb. 16.

Die Abb. 13–16 zeigen noch die erhaltenen Schubspannungs-Abgleitkurven.

Zunächst soll die Besprechung der Ergebnisse aus der Ausmessung der Stabkonturen vorgenommen werden. Soweit mir bekannt ist, sind eingehende Untersuchungen der Kontur von Einkristallrundstäben nur von H. S. Gough, D. Hanson und S. J. Wright in einer Arbeit über das Verhalten von Aluminiumkristallen bei statischer und Dauerbelastung (9) durchgeführt worden. Sie haben an Rundstäben mit den gefundenen Achsen die Ellipse konstruiert und sie mit der gemessenen verglichen. Es ergaben sich Abweichungen in radialer Richtung, die bis zu 2% gehen; meist liegt die gefundene Kurve dabei außerhalb der Ellipse. Meine Konturmessungen wurden nicht nur an einer Stelle durchgeführt, sondern über den ganzen Stab verteilt; besonders aber in der Nähe der Korngrenzen. Diese letzteren Konturmessungen sollten zeigen, ob an diesen Stellen — also Stellen, wo die Kristalle ineinander verzahnt sind und wo sich die bekannten Verdickungen befinden — die Verformung noch regelmäßig verläuft, da gerade die gute Ausbildung der Kontur ein sicheres Zeichen dafür ist. Daneben sollte aber noch untersucht werden,

1) Der Durchmesser des stereographischen Netzes betrug 30,4 cm.



ob etwa bei Annäherung an die Grenzen die Achsen der Querschnittsellipsen sich so gegeneinander bewegen, daß der Winkel zwischen ihnen kleiner wird. Das würde bedeuten, daß die Kristalle versuchen, die zwischen ihnen bestehende Differenz hinsichtlich der Orientierung in dem Verzahnungsgebiet auszugleichen. Dazu wäre aber dann der Einsatz neuer Gleitkombinationen, die eine Veränderung der Achsenlage bewirken, notwendig. Das heißt aber, es müßten in dem Verzahnungsgebiet neue Gleitlinien auftreten. Schließlich sollten noch die genauen Durchmessermessungen im ungestörten Teil des Kristalles zur Prüfung des neuen Ansatzes für die doppelte Gleitung verwendet werden.

Die Versuche wurden an den Stäben 2 und 3 durchgeführt. Die nummerierten Querstriche in der Abwicklung der Oberfläche des Stabes 3 z. B. (Abb. 7) geben die Stellen an, an denen die Kontur gemessen wurde. Die Durchmesser wurden nach jeweiliger Drehung des Meßapparates um  $5^\circ$  gemessen; in der Nähe der Achsen betrug dieser Wert  $2^\circ$ .

Was zunächst die Ausmessung der Kontur anbelangt, so wurde bei beiden Stäben gefunden, daß die Übereinstimmung der gemessenen Kontur mit der aus den gemessenen Achsen konstruierbaren Ellipse bis in das Verzahnungsgebiet hinein sehr gut ist. Die größte Abweichung in radialer Richtung betrug bei beiden Stäben etwa 1,5%; meist war jedoch die Abweichung wesentlich kleiner. Selbst an den Stellen der Verzahnung, wo die Oberfläche etwa zur Hälfte auf die beiden Kristalle aufgeteilt ist, ist diese Übereinstimmung für jeden Kristall vorhanden.

Dieses Ergebnis, das nicht auf eine gestörte, sondern auf eine gehemmte Gleitung hinweist, wird durch die Ausmessung eingeritzter Kurven, die ebenfalls in der Nähe der Korngrenze gute Ellipsengestalt zeigen, bestätigt.

Zur Beantwortung der zweiten Frage möge die Tabelle II dienen. Sie gibt die Winkel der großen Achsen der einzelnen Querschnittsellipsen gegen die große Achse der Querschnittsellipse an der Marke 13 des Kristalles 1 vom Stab 3 mit den Längen der zugehörigen Achsen an. Um das Ergebnis vorwegzunehmen, so ist zu sagen, daß sich die Vermutung, die beiden Kristalle würden in der Nähe der Verzahnung den Winkel zwischen den Achsen der Querschnittsellipsen verringern, nicht bestätigt. Weder eine eindeutige Änderung noch ein Auftreten von neuen Gleitlinien in der Nähe der Grenze wurde beobachtet. Im Gegenteil zeigte es sich, daß die Gleitlinien, die im mittleren Teil des Kristalles auftraten, noch ebenso stark bis an die Grenze heran zu sehen waren. Dieses Ergebnis spricht für die Unabhängigkeit der Kristalle voneinander, was auch noch später durch Photographien von eingeritzten Kurven, deren Mittelpunkt auf

der Korngrenze lag und deren den einzelnen Kristallen zugehörige Teile sich unabhängig voneinander verformten, belegt wird.

Tabelle II.

## 1. Messungen am Kristall 1.

Last kg	Durchmesser in Millimeter; Winkel in Grad											
	Marke 7			Marke 8			Marke 9			Marke 13		
167,5	9,62	9,29	3	9,66	9,24	— 1	9,67	9,17	2	9,67	9,15	0
235	68	8,92	2,5	71	8,92	2	69	8,78	1	63	8,73	0
293	73	8,41	— 1	67	8,38	3	65	8,14	2	61	8,09	0
328	9,67	7,92	1,5	9,68	8,01	2	9,67	8,57	1	9,60	7,49	0

## 2. Messungen am Kristall 2.

Marke 2				Marke 4			Marke 5			Marke 6		
167,5	9,64	9,02	21	9,65	9,06	21	9,64	9,17	22	9,59	9,33	22
235	70	8,30	20	67	8,35	23	9,65	8,62	22	9,57	9,02	24
293	73	7,24	21	70	7,46	22	68	8,17	22	59	8,43	22
328	9,71	6,25	20	9,72	6,33	22	9,69	6,10	23	9,56	7,83	21

Die dritte Frage, zu der die Durchmesserermessung herangezogen wurde, war die Prüfung der auf Seite 258 aufgestellten Formeln für die doppelte Gleitung. Der Kristall 1 des Stabes 2 eignete sich gut zur Nachprüfung, da bei ihm eine große doppelte Gleitung eintrat. Die Tabelle III gibt die gemessenen Werte neben den berechneten wieder.

Tabelle III. Nachprüfung der Formel für die doppelte Gleitung.

Gleitbetrag in %	Durchmesser in mm				Abweichung in %	
	berechnet		gemessen			
6,3	10,074	9,380	10,15	9,35	— 0,80	+ 0,32
27,7	10,160	8,470	10,13	8,49	— 0,30	— 0,24
47,2	10,040	7,880	10,10	7,83	— 0,60	+ 0,63
61,7	9,920	7,404	10,03	7,35	— 1,10	+ 0,82

Ein Vergleich mit den nach den Formeln von v. Göler und Sachs berechneten Werten ist nicht möglich, da bei Verwendung dieser Formeln die Säkulargleichung keine reellen Wurzeln liefert. Die neue Formel stimmt, wie man aus den Abweichungen sieht, sehr gut; die Fehler liegen bis auf eine Ausnahme unter 1%. Der Fehler von 1,1% für die letzte Belastung kann durch die in diesem Kristall auftretende Einschnürung erklärt werden. Da bekannt ist, daß zur Erzeugung der Einschnürung noch andere Gleitkombinationen in Tätigkeit treten, kann man mit Recht vermuten, daß ein anderes System schon mitgewirkt hat.

Die Messung der Verzerrung der eingeritzten Kurven und ihrer Lage auf dem Stab bildete den Hauptteil der Arbeit. Es wurde aber schon in der Einleitung betont, daß eine rechnerische Behandlung der an den Korngrenzen liegenden Kurven nicht in Frage kommt. Dazu fehlt noch eine geeignete Vorstellung, wie man sich den Mechanismus der Abgleitung zweier zusammengewachsener Kristalle zu denken hat. Der Hauptwert liegt also auf einer qualitativen Untersuchung; einer späteren Arbeit mag es vorbehalten bleiben, die Abweichung von der normalen Verformung rechnerisch zu verfolgen.

Das Einritzen der Kurven geschah nicht willkürlich, sondern nach dem folgenden Plan. Zunächst wurde in der Mitte des Kristalles — die Angabe einer Mitte des Kristalles ist natürlich sehr problematisch, sobald die Kristalle sehr verzahnt sind, wie es etwa bei Stab 4 der Fall ist — eine Reihe eingeritzt, von denen zu erwarten war, daß sie wegen ihrer nicht gehemmten Verformung als Normale für die übrigen Kurven dienen konnten. Diese Reihe enthielt auch stets die Bezugskurve. An diesen Reihen wurden auch die Formeln geprüft. Die Hauptmenge der Kurven wurde dann beiderseits der Grenzen angeordnet, wie es aus den Abb. 6 bis 8 zu ersehen ist.

In der Tabelle IV sind für die Bezugskreise des Kristalles 1 vom Stab 2 die gemessenen Werte der Ellipsenachsen zusammengestellt und mit den berechneten verglichen. Die gemessenen Werte weichen von den berechneten um etwa 0,5% ab. Dieser Wert ist gut, wenn man die Fehlergrenze berücksichtigt. Die größer werdende Abweichung mit wachsender Verformung erklärt sich wieder durch die an diesem Kristall auftretende Einschnürung.

Die Darstellung der Veränderung der Kurven ist schwierig, da eine Abhängigkeit von drei Variablen besteht. Diese sind der Winkel  $\varphi$ , die Entfernung von der Bezugskurve und die Belastung. Wenn man die kleinen Achsen der eingeritzten Kurven als Funktion des anfänglichen Winkels  $\varphi$  darstellt, erhält man eine Sinuskurve, wie sie in Abb. 17 für die Kurven des Kristalles 1 vom Stab 2 für drei Belastungen dargestellt ist. Die dick ausgezogenen Kurven gelten für die Achsen der im ungestörten Teil des Kristalles liegenden Kurven; die übrigen Reihen sind durch entsprechende Markierungen gekennzeichnet. Eine Auftragung der großen Achsen nach derselben Weise ergibt zur Abszisse parallele Geraden.

Eine andere Darstellungsart ergibt sich, wenn man die Achsenlängen als Funktion der Abgleitung aufträgt. Dann erhält man, wie das für Kristall 1 vom Stab 2 in den Abb. 18a–e für die kleinen Achsen und in

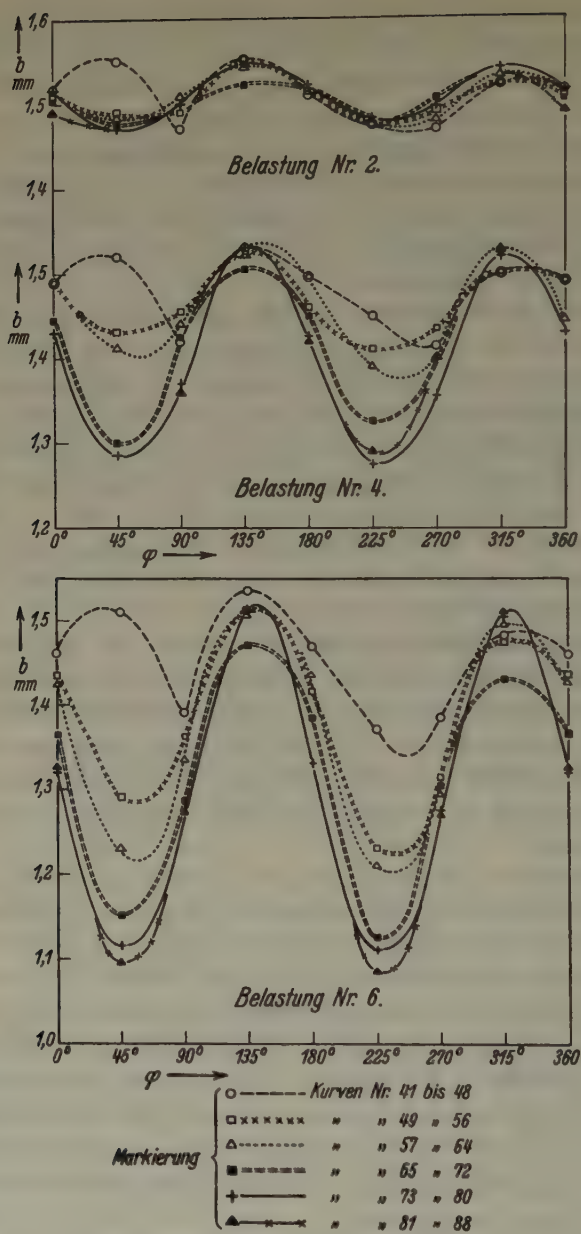


Abb. 17.



Tabelle IV. Zusammenstellung der gemessenen Achsen der eingritzten Kurven und der berechneten Achsen für den Kristall 1 des Stabes 2.

Radius der Kreise im unbelasteten Zustand:  $r = 1,545$  mm.

Nr.	Durchmesser in mm				Kurve Nr.	Durchmesser in mm			
	gemessen		berechnet			gemessen		berechnet	
	$2a$	$2b$	$2a$	$2b$		$2a$	$2b$	$2a$	$2b$
Belastung Nr. 2					Belastung Nr. 4				
73	1,620	1,515	1,619	1,522	73	1,885	1,430	1,866	1,440
74	1,635	1,470	1,619	1,476	74	1,880	1,285	1,866	1,290
75	1,630	1,500	1,619	1,505	75	1,875	1,370	1,866	1,374
76	1,610	1,545	1,619	1,552	76	1,880	1,530	1,866	1,538
77	1,635	1,520	1,619	1,522	77	1,885	1,425	1,866	1,440
78	1,620	1,480	1,619	1,476	78	1,890	1,275	1,866	1,290
79	1,630	1,495	1,619	1,505	79	1,880	1,355	1,866	1,374
80	1,630	1,540	1,619	1,552	80	1,880	1,520	1,866	1,538
Belastung Nr. 3					Belastung Nr. 5				
73	1,715	1,485	1,696	1,487	73	2,045	1,390	2,026	1,396
74	1,710	1,405	1,696	1,411	74	2,050	1,190	2,026	1,198
75	1,710	1,450	1,696	1,480	75	2,040	1,305	2,026	1,304
76	1,710	1,530	1,696	1,534	76	2,035	1,530	2,026	1,540
77	1,710	1,495	1,696	1,487	77	2,040	1,385	2,026	1,396
78	1,715	1,410	1,696	1,411	78	2,036	1,180	2,026	1,198
79	1,710	1,440	1,696	1,480	79	2,045	1,295	2,026	1,304
80	1,715	1,525	1,696	1,534	80	2,040	1,525	2,026	1,540
Belastung Nr. 6									
	73	2,210	1,320	2,176	1,324				
	74	2,205	1,115	2,176	1,128				
	75	2,215	1,270	2,176	1,276				
	76	2,210	1,510	2,176	1,528				
	77	2,210	1,330	2,176	1,324				
	78	2,205	1,110	2,176	1,128				
	79	2,215	1,275	2,176	1,276				
	80	2,210	1,505	2,176	1,528				

den Abb. 19a–e für die großen Achsen durchgeführt wurde, für die Bezugsreihe gerade Linien. In diesen Diagrammen sind zur besseren Übersicht die Werte für je zwei diametral liegende Kurven in eine einzige Kurve gezeichnet. Für die Bezugsreihen fallen diese zwei Werte zusammen; für die anderen Reihen treten dann große Abweichungen ein. In jedem Diagramm sind also die Kurven einer Mantellinie zusammengefaßt. Die Änderung für die Kurven der Bezugsreihe allein ist nochmals gesondert für den Kristall 1 in den Diagrammen 18e und 19e dargestellt.

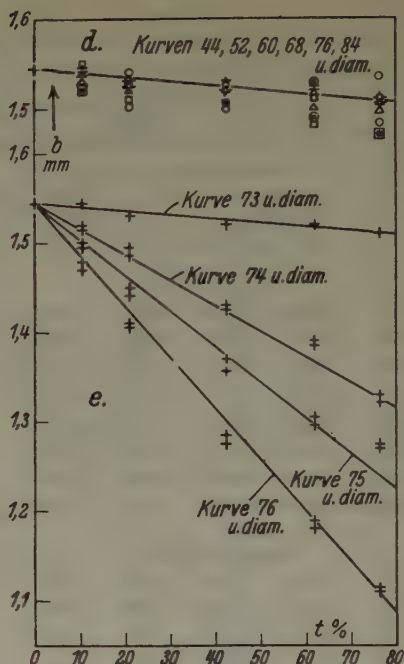
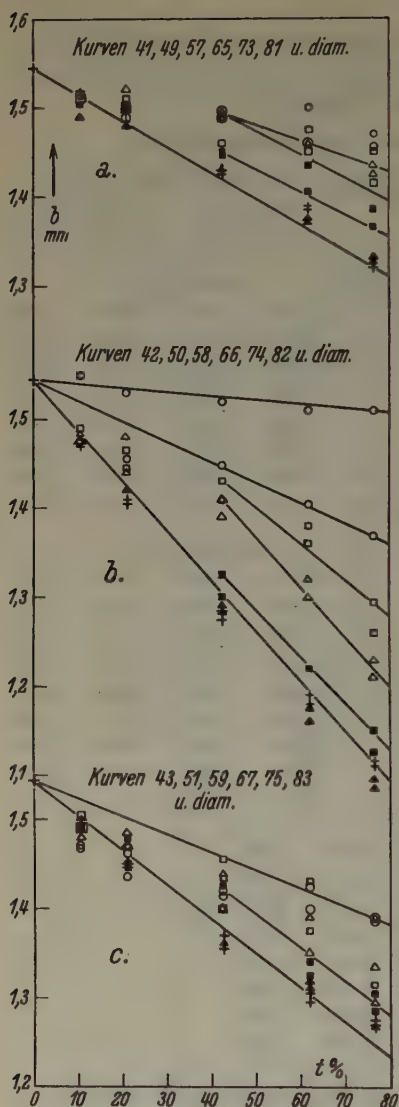


Abb. 18.

Markierung: Kurven 41/48: ○  
 49/56: ◐  
 57/64: △  
 65/72: ■  
 73/80: +  
 81/88: ▲

Aus den Diagrammen, sowohl für die kleinen als auch für die großen Achsen, sieht man deutlich, daß fast für alle Kurven eine Gerade durch die Meßpunkte gelegt werden kann.

Wenn man z. B. die ganz in der Nähe der Korngrenze liegende Kurve 41 betrachtet, sieht man, daß die Punkte mit nur geringer Streuung auf einer Geraden liegen. Auch die Meßpunkte der Achsenlängen für die Kurve 46, die ebenfalls dicht an der Korngrenze liegt, passen sich gut an eine Gerade an. Diese gute Lage, die für eine gleichmäßige Verformung innerhalb der Kurve spricht, stimmt für beide

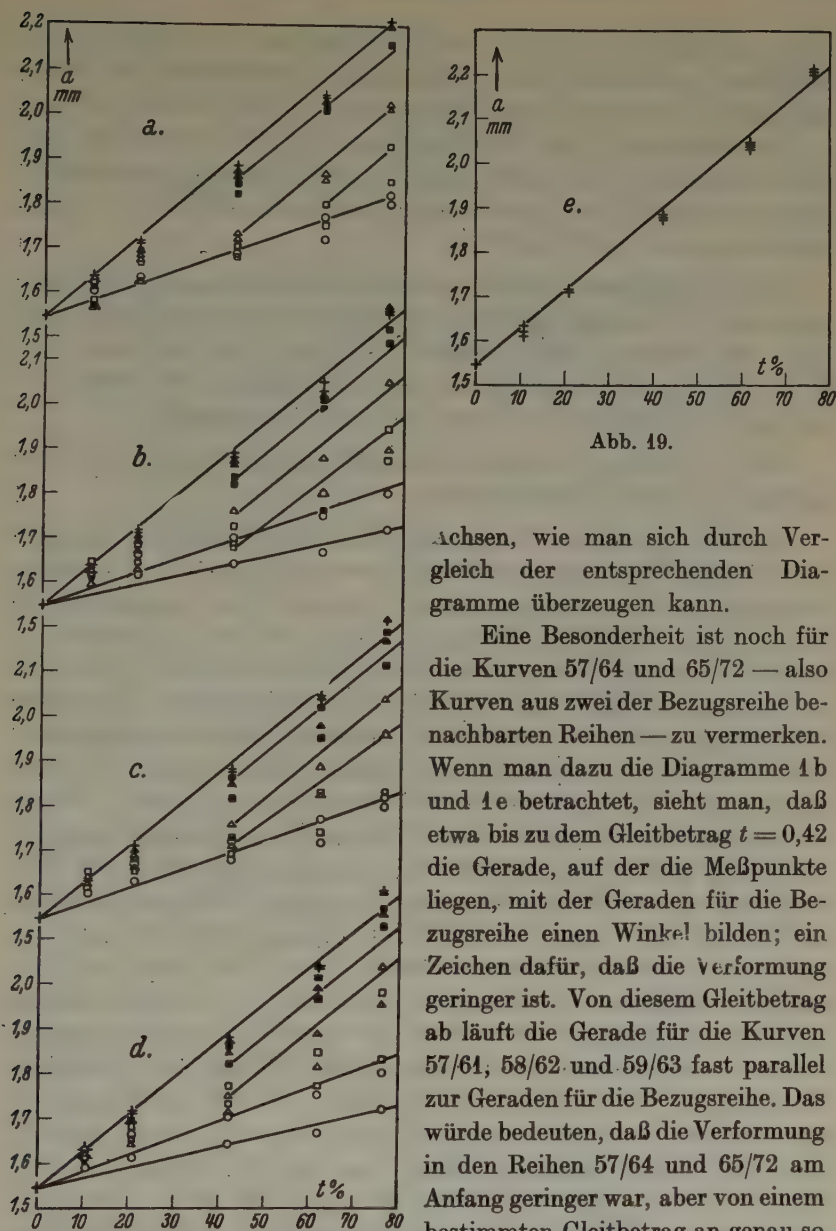


Abb. 19.

Achsen, wie man sich durch Vergleich der entsprechenden Diagramme überzeugen kann.

Eine Besonderheit ist noch für die Kurven 57/64 und 65/72 — also Kurven aus zwei der Bezugsreihe benachbarten Reihen — zu vermerken. Wenn man dazu die Diagramme 1b und 1e betrachtet, sieht man, daß etwa bis zu dem Gleitbetrag  $t = 0,42$  die Gerade, auf der die Meßpunkte liegen, mit der Geraden für die Bezugsreihe einen Winkel bilden; ein Zeichen dafür, daß die Verformung geringer ist. Von diesem Gleitbetrag ab läuft die Gerade für die Kurven 57/61, 58/62 und 59/63 fast parallel zur Geraden für die Bezugsreihe. Das würde bedeuten, daß die Verformung in den Reihen 57/64 und 65/72 am Anfang geringer war, aber von einem bestimmten Gleitbetrag an genau so groß ist wie für die Bezugsreihe. Man muß also annehmen, daß der Bereich, der sich gleichmäßig verformt, mit wachsender Verformung zunimmt. Dieses Verhalten ist auch am Kristall 2 deutlich zu sehen.

Man müßte also nun erwarten, daß die Erweiterung des Gebietes der gleichförmigen Dehnung auch auf die Kurven in der Nähe der Korngrenzen einen Einfluß in der Richtung einer größeren Verformung hat. Aus den Diagrammen 18a für die Kurve 41 und 18c für die Kurve 43 könnte man ein solches Verhalten herleiten; aber die Zahl der vorhandenen Meßpunkte genügt für eine eindeutige Bestimmung doch nicht, obwohl Andeutungen vorhanden sind.

Einen Zusammenhang zwischen der Art der Abgleitung und der Vergrößerung des gleichmäßig verformten Bereiches aufzustellen, gelang nicht. Die einfache Gleitung erreicht bei Kristall 1 nur den Betrag von 10,7%; der Knick in der Geraden setzt aber merkbar viel später ein, nachdem schon eine größere doppelte Gleitung vorhanden ist.

Dieses Verhalten der einzelnen Kristalle wurde auch bei der Untersuchung der anderen Stäbe gefunden.

Aus den gemessenen Werten sieht man, daß die kleiner werdende Verformung bei Annäherung an die Korngrenzen eindeutig von der Lage in bezug auf die Kristallachsen abhängt. Betrachtet man etwa in Abb. 18 die Änderung der kleinen Ellipsenachse mit zunehmender Annäherung an die Korngrenze, so findet man, daß selbst die Kurven 41–48 noch der Sinuskurve folgen, wenn auch mit kleinerer Amplitude. Es ist also nicht richtig, wenn man schlechthin behauptet, daß in der Nähe der Korngrenzen keine Verformung mehr stattfinden würde; der Kristall verformt sich vielmehr bis an die Korngrenze heran in derselben Weise wie ein ungestörter Kristall. Die Verformung ist allerdings geringer. Auch in den Diagrammen der Abb. 18 kann man diese stattfindende Verformung deutlich verfolgen. Bei nicht vorhandener Verformung müßten alle Geraden zur Abszisse parallel laufen. Die Änderung der Lage der eingeritzten Kurven des Stabes 2 wurde auf der Abb. 20 für drei Belastungen wiedergegeben. Die axialen Abstände der einzelnen Kurven von dem Bezugskreis wurden dabei als Funktion des ursprünglichen Winkels  $\varphi$  aufgetragen. Für die störungsfreien Reihen ergibt sich eine Sinuslinie als Abwicklung der Schnittkurve der Gleitebene mit der Staboberfläche. Es interessieren hier nun besonders die Kurven, die in dem Korngrenzengebiet liegen; das sind die Reihen 5 und 6. Von der Reihe 5 gehören die drei Kurven 36 bis 38 zu Kristall 1, die anderen zu Kristall 2. Man sieht nun deutlich, daß die Abstandsänderung sich nach dem Kristall richtet, in dem sich die Kurve befindet. Die Reihe 4 zeigt noch Störungen, die aber mit wachsender Verformung verschwinden.



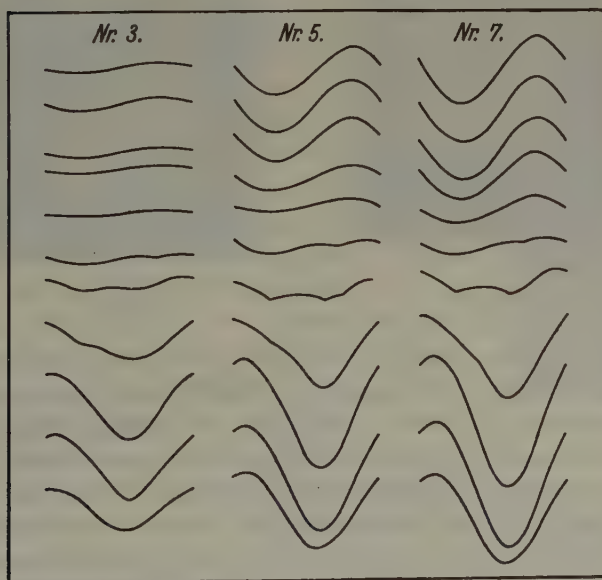
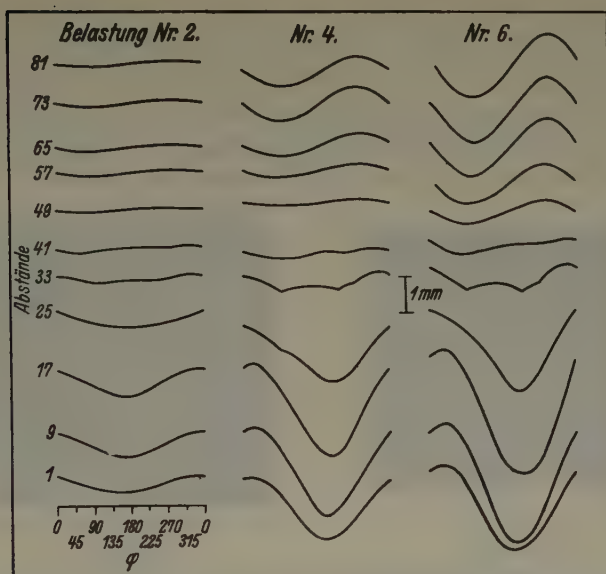


Abb. 20.

Die Abb. 21 zeigt eine normal verformte Kurve aus dem ungestörten Teil des Kristalles 1 (Kurve 78, Stab 2,  $P = 320$  kg)<sup>1)</sup>. Eine Kurve aus der Nähe der Korngrenze (Kurve 45, Stab 2,  $P = 327$  kg) zeigt Abb. 22. Gut ist auch hier die Ellipsengestalt der Kurven zu erkennen.

Wenn der Mittelpunkt der Kurve trotz aller Sorgfalt doch etwas zu tief gestochen war, zeigte sich die Wirkung dieser Kerbe in dem Auf-

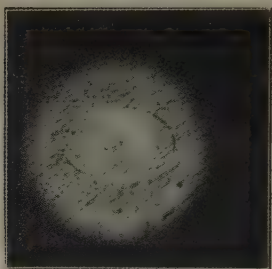


Abb. 21.



Abb. 22.

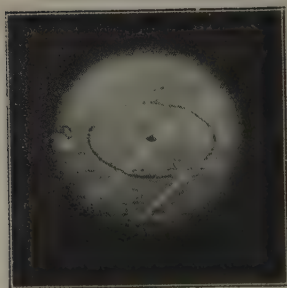


Abb. 23.



Abb. 24.

treten von einzelnen, neuen Gleitbändern, die durch den Mittelpunkt hindurchgehen. Die Abb. 23 zeigt eine solche Kurve. Man sieht deutlich das breite Band, das durch den Mittelpunkt hindurchgeht und ein Abrutschen der durch sie getrennten Ellipsenteile. Dieses Band hatte eine Länge von etwa 2 mm und hörte dann plötzlich auf. Wichtiger als diese Beobachtung sind die Photographien von Kurven, deren Mittelpunkt auf oder in unmittelbarer Nähe der Korngrenzen lag. Die Abb. 24 und 25 zeigen die Kurve 38 des Stabes 2 in zwei verschiedenen Belastungszuständen. Außer in der Abb. 24, wo die Verformung noch zu gering ist,

1) Die Vergrößerung bei diesen Photographien ist immer 8,4fach.

ist deutlich zu sehen, daß sich die in den einzelnen Kristallen liegenden Teile der Kurve nicht in derselben Weise verformen, sondern dem in jedem Kristall herrschenden Gesetz folgen. Ein ebenfalls charakteristisches Bild gibt Abb. 26 von der Kurve 78 des Stabes 4. Auch hier ist deutlich die verschiedenartige Verformung in den zwei Kristallen zu sehen. In Übereinstimmung mit dem Befund aus der Konturmessung kann man

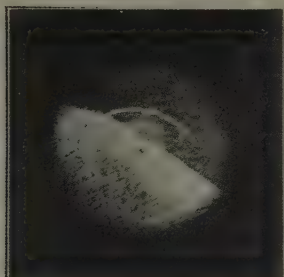


Abb. 25.

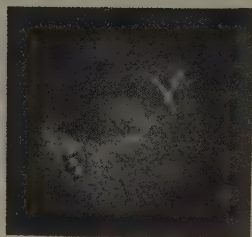


Abb. 26.

also sagen, daß ein Übergreifen der Verzerrungsart von einem Kristall auf den anderen an der Grenze zweier Kristalle nicht stattfindet.

Die Untersuchung der auftretenden Gleitlinien sollte dazu dienen, einen Überblick über die Anzahl der in den einzelnen Teilen des Kristalles auftretenden Gleitlinien zu geben. Zu diesem Zweck wurde, besonders an dem Stab 4, die Dichte der Gleitlinien — das ist die Anzahl pro Millimeter — an verschiedenen Stellen gemessen. Die Art und Weise, in der die Gleitlinien auftraten, war für die einzelnen Kristalle sehr verschieden. Neben feinen, regelmäßig über den Kristall verteilten Gleitlinien traten in einzelnen Kristallen auch Gleitpakete auf, die bei Betrachtung unter dem Mikroskop aus vielen feinen Gleitlinien bestanden. Diese makroskopisch am besten sichtbaren Gleitpakete, für die Abb. 27 im Kristall 2 vom Stab 4 für  $P = 267$  kg ein Beispiel gibt, verwischen mit wachsender Verformung immer mehr, obwohl die Anzahl der feinen Gleitlinien dieselbe bleibt. Es findet, wie man wohl sagen kann, eine Aufteilung der Gleitpakete in die einzelnen feinen Gleitlinien statt. Die mikroskopische Untersuchung eines solchen Gleitpaketes (6. Reihe, Kristall 2, Stab 4,  $P = 267$  kg) zeigte, wie schon erwähnt, die Auflösung in feine Gleitlamellen. Die Anzahl der Gleitpakete betrug im Mittel 1,3 auf 1 mm. Es ist aber



Abb. 27.

zu bemerken, daß die Dichte der Gleitpakete über den Kristall hinweg stark schwankte. Die Dichte der feinen Gleitlamellen betrug dagegen ungefähr 200 auf 1 mm.

Die Dichte der feinen Gleitlamellen wurde für alle Belastungen immer wieder an denselben Stellen geprüft. Es sollte dabei insbesondere untersucht werden, ob etwa mit wachsender Verformung die Dichte größer wird<sup>1)</sup>. Diese letztere Vermutung hat sich nicht bestätigt, oder es ist die Vergrößerung so gering, daß sie nicht merkbar wird. Die Auszählung der Gleitlinien birgt natürlich gewisse Fehler in sich, da ein Übersehen einer Gleitlinie sehr leicht möglich ist; auch erfolgt die Aufteilung der Gleitpakete nicht an allen Stellen gleichmäßig, was eine Zählung erschwert. An allen untersuchten Stellen aber blieb die Dichte der feinen Gleitlinien innerhalb der Fehlergrenze konstant.

Während die Verformung an der Zusammenstoßstelle zweier großer Kristalle getrennt vor sich geht, verformen sich oft kleine, eingelagerte

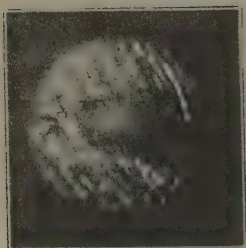


Abb. 28.

Kristalle wie der sie umgebende Kristall. So zeigt Abb. 28, wie die in dem eingelagerten dunklen Kristall vorhandenen Gleitlinien dieselbe Richtung haben, wie in dem ihn umgebenden Kristall. Diese Tatsache, daß vollkommen vom Wirtskristall eingeschlossene Kristalle sich wie dieser verformen, scheint mir für die Verformung von Kristallhaufwerken mit kleinen Kristallen zum Unterschied gegen die Stäbe mit zwei oder nur wenigen großen Kristallen, von denen sich aber jeder über den

ganzen Querschnitt erstreckt, wichtig zu sein.

Für die Umgebung der Korngrenzen sind in bezug auf die Gleitlinien zwei Ergebnisse bemerkenswert: Einmal treten, wie schon bei der Ausmessung der Kontur gefunden wurde, keine neuen Gleitkombinationen auf; andererseits ist natürlich die Dichte der Gleitlinien der geringeren Verformung entsprechend kleiner. Jedoch ist die Ausbildung der Gleitpakete bis an die Korngrenze heran deutlich zu sehen. Nur die Breite der Gleitpakete wird mit wachsender Annäherung an die Grenze immer kleiner. Zum Unterschied aber gegenüber dem ungestörten Teil des Kristalles findet ein Ausgleich der Pakete, wenn sie einmal vorhanden sind, nicht statt.

1) Von H. G. Gough und H. L. Cox, Journ. Inst. Met. 48 (1932) 277, war z. B. eine Abhängigkeit der Gleitliniendichte von der Schubspannung bei Torsionswechselbeanspruchung festgestellt worden.



Der Stab 7 zeigte gegenüber dem Stab 1 keine bemerkenswerten Unterschiede. Die Untersuchungen an den Stäben 5, und 6 waren in bezug auf die Kurven nur qualitativ. Die allzu starke Aufwölbung der Kristalle versprach von einer Ausmessung nicht viel Vorteile. Es wurde gefunden, daß auch bei diesen Stäben die Kurven nach der Verzerrung noch gute Ellipsengestalt besaßen. Fernerhin konnte man deutlich sehen, daß die einzelnen Kristalle sich nach den für sie geltenden Gesetzen verformten; jeder Kristall ist bestrebt, z. B. einen elliptischen Zylinder auszubilden.

### **Zusammenfassung.**

1. Aus dem Bestreben heraus, von den Oberflächen von Aluminiumrundstäben mit mehreren Kristallen eine Topologie auf qualitativer Grundlage zu geben, wird eine Methode angegeben, wie man zweckmäßig Messungen an solchen Stäben vornimmt. Die dazu benutzten Apparate werden beschrieben.

2. Bei der Aufstellung der Formeln für die analytische Behandlung der Verzerrung der eingeritzten Kurven treten Schwierigkeiten durch die Verwendung der bestehenden Annahme über den Mechanismus der doppelten Gleitung auf. Ein neuer Ansatz, der die Messungen gut wiedergibt, wird angeführt.

3. Die Untersuchung der Verformung der einzelnen Kristalle durch Ausmessung der Kontur und durch Verfolgung der Verzerrung der eingeritzten Kurven ergibt, daß die Art der Verformung in der Nähe der Korngrenzen dieselbe ist wie bei einem Einkristall; nur die Größe der Verformung ist geringer. Die Verformung in der Nähe der Korngrenzen ist also nicht gestört, sondern nur gehemmt.

4. Die Ausbildung der Gleitlinien wird eingehend untersucht. Neu auftretende Gleitlinien in der Nähe der Korngrenze werden nicht beobachtet. Die Dichte der Gleitlinien bleibt mit wachsender Verformung konstant, nimmt jedoch bei Annäherung an die Korngrenze ab.

5. Die Gesetzmäßigkeit der Verformung an der Korngrenze wird durch Photographien von eingeritzten Kurven des Verzahnungsgebietes belegt.

Die vorliegende Arbeit wurde vom November 1931 bis zum Dezember 1933 im Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig ausgeführt.

Mehrere der verwendeten Apparate waren Eigentum der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Ihr sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. K. H. Scheumann danke ich für das bewiesene Wohlwollen und Interesse an der Arbeit. Mein Dank gilt ferner meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Schiebold für die ständige Förderung der Arbeit durch wertvolle Ratschläge und Anregungen.

#### Literaturzusammenstellung.

1. Carpenter, H. C. H., und Elam, C. F., Die Herstellung von Einkristallen und ihre Festigkeit. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **100** (1932) 329/352.
2. Goucher, F. S., Über die Festigkeit von Wolframkristallen und ihre Veränderung mit der Temperatur. *Philos. Mag.* **48** (1924) 229. Derselbe, Studien über die Deformation von Wolframkristallen unter Zugbelastung. *Philos. Mag.* **48** (1924) 800.
3. Aston, R. L., Die Verformung großer Kristalle in den Kristallgrenzen durch den Zugversuch. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **23** (1925/27) 549.
4. Yamaguchi, K., Wirkung der Korngrenzen auf die Härte von Aluminium. *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo* **6** (1927) 272.
5. Hanson, D., und Wheeler, M. A., Die Deformation der Metalle bei Dauerbelastung. *J. Inst. Metals* 1931.
6. Weerts, J., Die Bestimmung der Orientierung von Aluminiumkristallen auf optischem Wege. *Z. techn. Physik.* **9** (1928) 126.  
Derselbe, Dynamische und statische Zugversuche an Aluminium-Einkristallen. *Forsch. Geb. Ing. Wes.* Nr. 323, 1929.
7. Schiebold, E., und Sachs, G., Die Bestimmung der Orientierung von Kristallen mittels Lauediagramm. *Z. Kristallogr.* **63** (1926) 34.
8. Göler, F. v., und Sachs, G., Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. *Z. Physik.* **41** (1927) 105 und 116.
9. Gough, H. J., Hanson, D., und Wright, S. H., Das Verhalten von Aluminium-Einkristallen bei statischer und Wechselbeanspruchung. *Trans. Roy. Soc. Canada (A)* **226** (1926) 1/30.

Eingegangen 1. November 1935.

# A Classification of Crystal Structures with Defect Lattices.

By **Lester W. Strock** in Göttingen.

## "The Structure Theory".

Only slightly more than two decades have passed since the first atomic arrangement determination was made by X-ray crystal structure analysis. The first revolutionary effect of this first determination was to show that the chemists picture of chemical molecules has no significance in crystals of the *NaCl* type. The analysis of other atomic arrangements in crystals rapidly followed. These earlier analysis were made with a working hypothesis known as the "structure theory", which all proposed structures had to strictly fulfill. The "structure theory" required that each chemically different sort of atom had to be assigned to a specific set of equivalent positions which it alone occupied and completely filled<sup>1</sup>). As a consequence of this requirement only a "selected" but large group of atomic arrangements were until lately determined, which in view of more recent work represented examples of well defined structure types, or to be more exact, of rather ideal solids. The atomic arrangement of many crystals therefore could not be determined, since no structure for them was possible which satisfied the "structure theory". To such crystals belonged many well crystallised and important substances such as many alloys, solid solutions having large homogeneity ranges, and other intermetallic compounds, as well as many substances whose very remarkable chemical and physical properties, as for example, mixed crystal formation between completely different chemical compounds, self-diffusion, and ionic conductivity, made a knowledge of their structures very desirable.

Within the past few years however, many workers have concentrated their attention onto those compounds for which no structure is possible, which satisfies the "structure theory", and have gradually succeeded in finding atomic arrangements for them, which not only lead to agreement between calculated and observed intensities, but also offers a ready and plausible explanation of their characteristic physical and chemical properties. In some instances however, the position of some of the atoms

1) In his monograph on the "Geometrische Kristallographie des Diskontinuums", Leipzig 1919, p. 551—52, P. Niggli called attention 16 years ago to the fact, that a considerable departure from the structure theory as here defined may occur. A systematic study of these, since then discovered, predicted departures is the purpose of the present paper.

in these structures could not be fixed by direct intensity calculations, but sufficient of them have been uniquely fixed, to show that there exists a continual transition from a condition in which the atoms are arranged in a rigid and complete lattice, to one wherein the atoms form no fixed lattice at all but are in a highly dispersed condition.

In the light of more recent work therefore, the "structure theory" in the above narrow and restricted sense does not define the rules according to which a number of particles must arrange themselves to form a crystalline solid, but rather an ideal type of arrangement in which all the constituent particles build for themselves a solid structural framework which bears a defined fixed relation to similar frameworks of all the other particles present, i. e. an ideal solid. Accordingly in crystals of a compound whose structures are permitted by the "structure theory", a penetration of two or more definite lattices are present, each of which consists of only one type of particle and has no empty points.

### Defect Structures.

Those structures not fulfilling the requirements of the "structure theory" are all referred to as Defect structures in this paper. Hereby is to be understood both structures with empty lattice points and structures with more than one set of particles in the same set of positions. The lattice in which this defect occurs in the Defect-Lattice.

The results of atomic arrangement investigations on various compounds — even which satisfied the "structure theory" — containing rather large atoms, showed quite early that many times these large atoms form a rather stable framework which is not at all or only slightly deformed, as various atoms are substituted into the interstices between these larger atoms. In case of a packing of large charged particles, even differently charged smaller particles of similar size can be substituted for one another in the lattice interstices so long as the entire crystal remains electrostatically neutral.

In addition to the numerous silicate structures studied by the Braggs and their coworkers, in which  $O^{-2}$ -ions (or  $Si^{+4}-O^{-2}$  complexes) form the rigid lattice, other compounds containing large anions such as sulphur, selenium, tellurium and the halogens: chlorine, bromine, and iodine need only be recalled as examples. In such crystals where the one sort of particle builds a specially rigid lattice, the other particles present can also form for themselves a well defined and completed lattice, even though their position and shape is influenced to a large degree by the position of the more rigid lattice of the other particles. It is therefore easy to under-



stand that in such crystals where the nature of the solid state is largely determined by the rigid lattice of the large anion, that the lattice of either all, or part of the cations can exist in all stages of incompleteness, as the results of investigation which do not satisfy the "structure theory" have shown. The limit of such an increasing degree of incompleteness is where a definite number of particles in a lattice have absolutely no fixed position with regard to one another, and occupy at complete random, all sufficiently large positions even though these have various coordination numbers with respect to the rigid lattice. In the event that only a very small number of particles are equally distributed in a very large number of such varied-coordinate positions, such atoms are in reality in a highly dispersed state in comparison to a fixed lattice arrangement, and such a condition represents the extreme reverse of a solid state. The best example of such a condition yet found is  $\alpha\text{AgI}^{1)}$ .

Some years ago F. Laves<sup>2)</sup> proposed a graphic building plan (Bau-Plan) which gives expression to the separate types of lattices and coordination which each sort of particle in a given structure possesses. However those particles which were statistically distributed in the space between a rigid lattice were not taken into account in this classification, but Laves did include those cases where different particles occupy equivalent points (substitution mixed crystals). In the same paper Laves discussed the question as to what extent a given structure must satisfy the requirements of the "structure theory", and showed that for a possibility where a particle did not completely fill the set of equivalent positions which it occupied, these empty points could be considered to be equally distributed with the filled ones over the entire lattice which this set of points built. In other words, whether or not a lattice was completely filled, was unessential, since an incompleteness as well as a completed lattice could be represented in his structure plan diagrams. Accordingly Laves divided structures into Complete and Incomplete ones. On the basis of this theory, Laves gave a new interpretation to the structure of Pyrrhotite. Instead of assuming this to be a solid solution of sulphur in  $\text{FeS}$  as previously thought, i. e.  $\text{FeS}$  plus an excess of sulphur, Laves suggested that this must be  $\text{FeS}$  with a deficiency in iron ( $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ), in whose structure the larger sulphur atoms build a rigid lattice, but whose iron lattice is incomplete. This explanation was later experimentally shown to be true by G. Hägg and J. Sucksdorff<sup>3)</sup>.

1) Strock, L. W., Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 441, and 31 (1936) 132.

2) Laves, F., Z. Kristallogr. 73 (1930) 202 (see pages 261—263).

3) Hägg, G., and Sucksdorff, J., Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 444.

The search for the laws governing isomorphism and mixed crystal formation culminated in the now classical investigations of V. M. Goldschmidt<sup>1)</sup> and his coworkers, which lead to a formulation of the laws of crystal chemistry and a set of empirical ionic radii. This work clearly showed that the size of an atom or ion is a very important factor for the understanding of isomorphism. The possibility of a set of equivalent positions being occupied by different sorts of particles is thoroughly understandable in light of this work.

### Transition from Rigid Lattice to a Dispersed State.

From the above consideration it is obvious that the arrangement of the particles in a crystal may show a gradual transition from a condition possessing a complete rigid and homogenous lattice structure to a completely inorganised and highly dispersed condition.

Structure investigations of the past few years have furnished examples of all stages of this gradual transition. The experimental studies have dealt mainly with substances where in addition to the defect lattice, a definite rigid lattice is also present (usually of the larger anions). Many substances containing a rigid metal-atom lattice have also been investigated in which small metalloid atoms merely fit into the open spaces between the rigidly arranged metal atoms. As shown later in this paper however, the same transition may also exist for all lattices in a crystal or for crystals which possess only one lattice. The possibility of the more rigid larger particle-lattice weakening and showing all stages of a gradual transition to a completely disordered state is however equally possible, i. e. all the lattices in a crystal may be sufficiently defective to be detected by X-ray crystal analysis, or a compound having, at a lower temperature, at least one very rigid lattice, can on heating, undergo a gradual or sharp transition which suddenly disperses the previously very rigid lattice particles in the same way as the  $Ag^{+1}$ -ions in  $\alpha AgI$  are dispersed after reaching  $145.8^{\circ} C$ , resulting in a sublimation of such compounds.

Defect structures have been studied by persons who have attacked this problem from many standpoints (crystallographers, chemists and metallographers) so that a large variety of names have come into use which are very loosely used, and in some cases do not specifically describe the type of arrangement to which they refer. The special cases of defect lattices which have thus far been determined thermodynamically will be discussed

---

1) Goldschmidt, V. M., and coworkers, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I—VIII*. Skrifter utgitt av Norske Vidensk. Akademi Oslo, mathem. Naturvid, Klasse 1923—1926.

later. This nomenclature may be divided into two sorts (1) that which attempts to describe the geometrical properties of the structure and (2) that which attempts to describe their chemical or physical properties. To the first group belong such terms as "statistical distribution" (statistischer verteilung) "averaged structures", "variate atom equipoints", "einlagerung structures", "open structures" and "leerstellen structures". To the second belong terms used sometimes very freely by chemists and metallurgists: "interstitial solutions", "phases" (with or without homogeneity ranges), "liquid structures" or "amorphous state". In some cases these terms refer to identical properties; for example a statistical distribution may include "leerstellen" and "variate atom equipoints" as well as various kinds of equivalent points.

G. Hägg<sup>1)</sup> has recently published a brief summary of some structures not satisfying the "structure theory", which he attempts to treat as "solid solutions" with varying numbers of atoms in the unit cell. Although such a chemical description can be applied to many defect structures it provides no general and definite basis for treating all structures<sup>2)</sup> departing from the requirements of the "structure theory". For example Hägg did not mention the structure of  $\alpha AgI$ , which must be considered as the extreme case of lattice incompleteness forming the end of gradual transition of a

rigid lattice arrangements  $\rightarrow$  highly dispersed state

of one ion sort in a crystal. This structure was uniquely determined by X-ray crystal analysis after detailed calculation had eliminated every other cubic or pseudo-tetragonal structure even with larger cells and variable parameters. A structure with empty lattice points was not assumed at the start but remained the only possible arrangement which accounted for the X-ray intensity data. Since the publication of this, at

---

1) Hägg, G., Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 144.

2) Reference to the recent paper in which E. J. W. Verwey (J. chem. Physics **3** (1935) 592) presented a meagre summary of incomplete atomic arrangements, will show that some sort of classification is desirable for these defect structures. For example Verwey says that the  $Ag^{+1}$ -ions in  $\alpha Ag_2HgI_4$  may be said to be in a kind of a "fluid state" (Ketelaar made no mention in his paper of a fluid state), but that the  $Al^{+3}$ -ions in  $\gamma' Al_2O_3$  are almost entirely in an "amorphous state", while in a footnote he remarks that the cations in my  $\alpha AgI$  are probably in a "wholly fluid state". The statements of Verwey are merely extensions to less typical examples of the nomenclature which I first used for the as yet best known example of a completely destroyed cation lattice. In my paper I referred to the silver ions as a unipolar liquid within a solid  $I^{-1}$ -ion lattice.

that time rather startling example, several other defect structures have been published which furnish additional illustrations of these transitions from an ideal solid to a dispersed state.

Some of these may be referred to in brief at this point, while a more detailed survey will be presented later in this paper. The three unlike ( $2Ag + Hg$ ) cations in  $\alpha Ag_2HgI_4$  are distributed in four equi-coordination number positions, whereas in  $\alpha AgI$  the cations are equally distributed in 42 positions of three different coordination numbers with respect to the rigid iodine ions, and in  $\gamma' Al_2O_3$  the  $2\frac{2}{3} Al^{+3}$ -ions are distributed over 12 positions of two kinds of coordination, however where a preference is shown for the larger ( $CN = 6$ ) position. The percentage of unoccupied points in the cation lattice of four typical defect structures are:

	spinell
$\gamma Al_2O_3 = 44\%$ (equal distribution in 2 types of $CN$ )	modification
$\alpha Ag_2HgI_4 = 25\%$ (    »    »    » 1    »    »    » )	
$\gamma' Al_2O_3 = 78\%$ (unequal    »    » 2    »    »    » )	
$\alpha AgI = 95\%$ (equal    »    » 3    »    »    » )	

The first example of a structure containing a complete destroyed cation lattice to be for the first time uniquely determined was  $\alpha AgI$ , and in this paper it was clearly stated that in this case the  $Ag^{+1}$ -ions may be spoken of as "fluid silver ions". Parallel with an increasing degree of lattice defection, a substance must naturally show a gradual transition from those properties which are associated with the solid state, to those which experience has shown to characterise the liquid or gaseous state. However as the physical properties of the particles occupying space limited by a rigid arrangement of other particles, depend not only on the manner in which their movement is hindered by these particles, but also on their own atomic properties, it is hopeless to attempt to classify the many defect structures now known, on the basis of such physical terms as liquid, amorphous or gas. There is however need of some scheme by which these sorts of structures can be classified on the basis of their directly determinable crystal structure features.

All defect structures depart from the "structure theory" in three distinct ways:

1. The equivalent points occupied are not completely filled.
2. The equivalent points are occupied by different sorts of particles.
3. A combination of 1 and 2.



### Classification of Structures which do not Satisfy the "Structure Theory".

A classification of structures on the basis of the above mentioned departure from the requirements of the "structure theory" can be arranged in two different ways, depending upon whether one considers these departures from the standpoint of the available positions or from the standpoint of the particles which occupy these positions. From the first standpoint a classification scheme would be so arranged to show that one or more sets of equivalent positions are occupied by one or more sorts of particles, i. e. the manner in which the positions are occupied would be placed in the foreground. From the second standpoint the manner in which the particles distribute themselves between the available positions in a crystal would be emphasized. From a study of structures with defect lattices it is evident that a classification of such structures from the second standpoint is to be preferred, as it enables all structures to be included, in which one sort of chemically like particles occupy different sets of positions, which are not structurally equivalent, and which are derived from some higher symmetrical arrangement by a slight deformation. Such a deformation may be viewed as the first stage in the tendency to form a defect lattice, wherein however, the lattice of both types of particles is forced to yield to the deforming influence of the other. Such a tendency for a given sort of particles to form for themselves a definite rigid lattice is therefore a measure of the extent to which they may be regarded as being in the solid state, since a perfect solid must be defined as a substance in which each constituent particle-sort builds for itself a definite rigid lattice in which there are no other particles nor empty points. On the basis of this definition a lattice which has already yielded to the deforming influence of another lattice is an example of a defect structure. Such structures are naturally still permitted by the "structure theory".

As previously mentioned, in structures with defect lattices the dominating influence of one particle sort (usually the anion) is very marked, and it is the manner in which other particles arrange themselves in the available openings of this dominating lattice, which characterizes a defect lattice structure, and which is important from a crystal chemical standpoint. For this reason the manner in which the particles arrange themselves in the available space of some other lattice is frequently important as a means of classifying such structures.

The following classification is proposed which offers a means of differentiating these defect structures arrangement on the basis of their crystal structure features.

### I. Complete Lattices<sup>1)</sup>.

(Each set of positions, if at all occupied, is completely filled.)

- (Simple) A. One particle sort occupies only one set of equivalent positions.
  - (single) 1. alone
  - (shared) 2. in common with other particles.
- (Mono-coordinate) B. One particle sort occupies more than one set of equivalent positions of the same coordination number.
  - 1. alone
  - 2. in common with other particles.
- (Poly-coordinate) C. One particle sort occupies positions of different coordination number.
  - 1. alone
  - 2. in common with other particles.

### II. Incomplete Lattices.

(Not all of the positions occupied are filled.)

- A. One particle sort occupies only one set of equivalent positions.
  - 1. alone
  - 2. in common with other particles.
- B. One particle sort occupies more than one set of equivalent positions of the same coordination number.
  - 1. alone
  - 2. in common with other particles.
- C. One particle sort occupies positions of different coordination number.
  - 1. alone
  - 2. in common with other particles.

In this classification all structures are either typical examples of a well defined type, or are transitions between, or combinations of these well defined types. All structures not strictly satisfying the "structure theory" may be arranged within this scheme.

The various sub-divisions are based on the above mentioned separate ways in which such an arrangement does not satisfy the "structure theory", and provides for a gradual transition from a rigid lattice arrangement to a highly dispersed state. A deformation of the lattice of one sort of particles by which some of them have different symmetry relations or different distances to other particles in the structure, is on the basis of this classification the first stage of a transition to a structure

---

1) The main divisions (Complete and Incomplete) correspond with the manner in which F. Laves (Ref. cit.) has already distinguished lattice-complexes in crystals.

with a defect lattice. It must be remembered that if a given structure satisfies the "structure theory" as far as can be determined by means of crystal structure analysis, a defect lattice is often shown to be present in the same crystal by other means.

In many crystals, especially of alloys and intermetallic compounds, one sort of atom is frequently statistically distributed in a larger number of definite openings between a rather simple rigid arrangement of another component of the crystal. It occasionally happens that these particles are not in a true random distribution at all, but merely build for themselves a definite lattice of their own of a larger period of identity than that of the other constituents present. There seems to be no reason for supposing that this "super lattice" (Überstruktur) as it is called, cannot exist in all the different stages of incompleteness outlined above. W. Hume-Rothery and H. M. Powell<sup>1)</sup> have recently shown that like particles in the "super lattice" of a metal tend to keep as great a distance apart as possible, which they used as a basis for classifying such structures. The experimental knowledge concerning "super lattices" is too limited to permit a general discussion at this time. The recent paper by F. Laves<sup>2)</sup> on an *Ni—As* alloy should be however mentioned. In order to make the above classification perfectly general however, it must be emphasised that the defect lattice need not have the same cell dimensions as the rigid lattice of a crystal.

In several of the structures discussed below, the particles of the defect lattice occupy the empty spaces, between the particles of the rigid lattice. Naturally this inter-lattice space is divided into a number of discreet holes where the smaller particles can take up equivalent positions and remain a large portion of the time—jumping however occasionally from one opening to another as a result of their temperature motion. These discreet openings are of distinct sorts—having different coordination numbers with respect to the nearest rigidly arranged particles and are of different size. A measure of what extent a given cation sort has lost its solid properties i. e. to preserve a definite arrangement with respect to one another, is therefore to determine whether they show a preference for one sort of opening, or occupy them just because they find sufficient space therein. In the study of defect structures it is therefore necessary to know all the geometrical properties of these discreet inter-lattice spaces and to determine which sort are occupied. Before discussing some examples of defect structures from the

1) Hume-Rothery, W., and Powell, H. M., *Z. Kristallogr.* (A) **91** (1935) 23.

2) Laves, F., *Fortschritt d. Mineral.* **19** (1935) 33.

standpoint of the above system, the geometrical properties of these openings are given in some detail.

### Position of some Interlattice Openings.

In Figures 1 and 2 the positions of the centers of the larger discrete openings between a cubical face centered and body centered lattice are shown. Many of the better known ionic structures with defect lattices are characterized by such rigid anion arrangements, so that these illustrations will serve to shorten the description of the actual structures below.

#### Body Centered Cubical Lattice:

Fig. 1. shows the geometrical positions of the various sorts of interlattice openings in a body centered arrangement. When the body centered lattice consists of particles of only one sort, they are in contact along  $[111]$ , i. e. the particles whose centers are shown at  $A$ ,  $C$  and  $F$

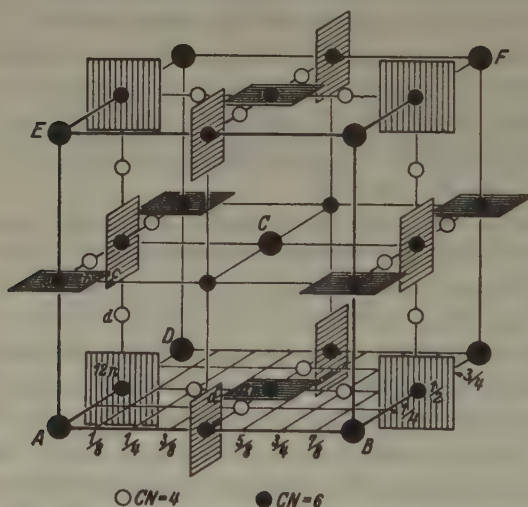


Fig. 1. Position of the larger discrete holes in a cubic body centered lattice, whose particles are in close contact. Centers of small shaded squares ( $a_0/4$  on edge) define  $CN = 2$  positions and corners of these squares are  $CN = 3$  positions. For clarity front and back of cell not completed.

(Fig. 1) are in contact. Three types of discrete holes are present between these large particles, which possess a distinct symmetry among themselves and a definite relation to the particles forming the body centered lattice.





Each of these points is the center of a cube octant and simultaneously the centers of the small tetrahedrons shown within the cube in Fig. 2. Each  $CN = 4$  point is surrounded by a lattice particle tetrahedron. For example the center of tetrahedron 1 in the figure is surrounded by the

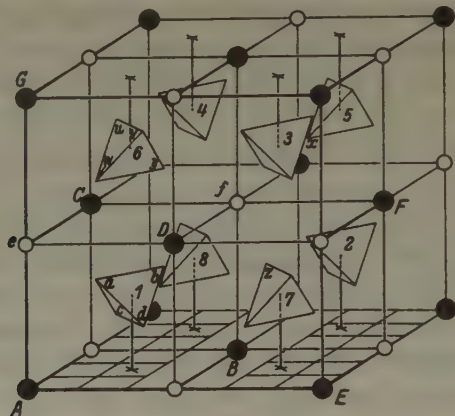


Fig. 2. Positions of the larger discrete holes in a cubic face centered lattice whose particles are in close contact. Corners of small tetrahedrons 1 to 8 define  $CN = 3$  positions and centers of these tetrahedrons are  $CN = 4$  positions. Axis and body center are  $CN = 6$  positions.

lattice particle tetrahedron  $A B C D$ . The corners ( $a, b, c$  and  $d$ ) of the small tetrahedrons sitting in the middle of each cell octant are the face centers of these large tetrahedrons ( $A B C D$ ), which with respect to the lattice particles, have  $CN = 3$  (see below).

32 openings with  $CN = 3$  (centers of equilateral triangles).

These openings form for themselves small tetrahedrons (e. g.  $a b c d$ ) about each  $CN = 4$  position whose corners are the face centers of the larger tetrahedrons (e. g.  $A B C D$ ) which the lattice particles build. Each  $CN = 3$  position ( $a$ ) is the center of an equilateral triangle ( $A C D$ ). The coordinates of these positions, which can be read directly from the figure are: —

32  $a$  ( $u = \frac{1}{3}$ ).

for tetrahedral symmetry	{	Tetrahedra 1. about	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$
		» 2. »	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$
		» 3. »	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
		» 4. »	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$
for holohedral symmetry + 1, 2, 3, and 4	{	» 5. »	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
		» 6. »	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$
		» 7. »	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
		» 8. »	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$

In a face centered lattice there are 44 larger symmetrical openings.

A distribution of particles in the  $CN = 3$  and  $CN = 2$  positions, in addition to the other openings has not been found for any other substance except  $\alpha AgI$ . The "Zwischengitter Plätze" which C. Wagner and his coworkers have used with such remarkable success in their thermodynamical treatment of substances with lattice defects (Fehlerordnungen) must coincide with some of these larger symmetrical inter-lattice openings.

### Some Examples of Defect Structures.

Some definitely established examples of structures which do not strictly satisfy the "structure theory" may now be filled into the above system. This is not meant to be an exhaustive and historical development, and only a few structures will be described in order to illustrate the inter-relations between these extremely interesting types of transitions from an ideal solid, with all its component lattices defectless, to a liquid or gaseous state where one or more of the component lattices are partially or wholly destroyed.

#### I. Complete Structures.

A complete structure denotes one in which there are no empty points in the set of positions which are occupied. Some unfilled inter-lattice space naturally remains, and even some the larger discreet openings may still be unoccupied, but if only one position of a given set of equivalent openings is occupied even by a fraction of a particle on the average, a statistical distribution of this particle in all of these positions must be considered to be present.

I. A. A given sort of particles occupy and completely fill one sort of positions. Such an ideal exact condition perhaps occurs only seldomly except at temperatures not far removed from absolute zero, since in either an ionic or atomic structure, the particles spring occasionally from their equilibrium positions, as a result of their heat motion, into metastable positions of lower coordination number where they remain for a short time. This is the "Platzwechsel" and "Gitterstörung" concept which has served as a means of explaining many electrical conductivity and self-diffusion problems. Such a temporary stay of an occasional particle in a multi-fold set of equivalent positions although of great importance for the measurement and calculation of electrical conductivity, etc. results in a statistical distribution of a very small fraction of a given sort of particles in a too large a number of positions to be detected by X-ray crystal analysis.

(4) In the simplest case each sort or particle builds for itself a completed lattice. This is the most ideal case of a "perfect" solid and requires no further discussion. When one sort of particles completely fill two sets of positions, the arrangement of these particles could be described either as two complete lattices of crystallographical different sorts of particles, but in this paper such a structure is classified as a distribution of one particle sort in two different sets of equivalent positions. It must be remembered that when two different sets of positions are occupied by like particles, these positions can at times no longer be regarded as of two different kinds, but become identical.

The special case of the normal spinell structure may however be referred to as an example of IA lattice type in which two complete lattices are present. In the normal spinell structure  $XY_2O_4$ :

8 X-ions occupy a set of equivalent positions  
(center of an oxygen tetrahedron).

16 Y-ions occupy a set of equivalent positions  
(center of oxygen octahedron).

According to T. F. W. Barth and E. Posnjak<sup>1)</sup> examples of normal spinells are:  $ZnAl_2O_4$ ;  $NiAl_2O_4$ ;  $CoAl_2O_4$ ;  $FeAl_2O_4$  and  $MnAl_2O_4$ . The normal spinell structure therefore consists of a rigid and completed anion (oxygen) lattice and two separate completed cation lattices.

(2) More than one sort of particles occupy in common one set of equivalent positions. An example of this type of structure with a defect lattice is lithium ferrite  $Li_2Fe_2O_4$  in which  $2Li^{+1}$  and  $2Fe^{+3}$  are equally distributed in the four octahedral ( $CN = 6$ ) openings of a face centered cubical  $O^{-2}$ -ion arrangement. This is the simplest example of such a structure and was designated as a structure with "variate atom equipoints" by its discoverers E. Posnjak and T. F. W. Barth<sup>2)</sup>.

An example of a relatively simple structure where a non-integral number of different ions occupy a single set of positions in common is  $Li_2TiO_3$ , which E. Kordes<sup>3)</sup> has shown to be isomorphous with  $MgO$  and to contain  $1\frac{1}{2}$  molecules per cell. The  $2\frac{2}{3}$   $Li^{+1}$ -ions occupy together with  $1\frac{1}{3}$   $Li^{+1}$ -ions the four octahedral openings between the cubic face centered  $O^{-2}$ -ions lattice.

According to L. Pauling<sup>4)</sup> both  $O^{-2}$  and  $F^{-1}$  occupy in common a set of equivalent positions in  $(NH_4)_3MoO_3F_3$ . Likewise in parabromchlorbenzol  $p-C_6H_4BrCl$ , the same four fold set of positions is occupied by the  $Cl$  and  $Br$  atoms according to S. B. Hendricks<sup>5)</sup>.

In some aquopentammine cobalti complexes O. Hassel<sup>6)</sup> came to the conclusion that  $H_2O$  and  $NH_3$  are statistically distributed in equivalent positions.

1) Barth, T. F. W., and Posnjak, E., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 325.

2) Posnjak, E., and Barth, T. F. W., Physic. Rev. 38 (1931) 2234.

3) Kordes, E., Fortschr. d. Mineral. 18 (1934) 27, and Z. Kristallogr. (A) 92 (1935) 139.

4) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. 46 (1924) 2738.

5) Hendricks, S. B., Z. Kristallogr. (A) 84 (1933) 85.

6) Hassel, O., Norsk. geol. Tidsskr. 10 (1928) 33 and 92; Hassel, O., and Salvesen, J. R., Z. physik. Chem. (A) 128 (1927) 345.



The only lattice present in a crystal may be a defect one, i. e. the two constituents of a binary alloy may be unable to build individual lattices of their own, but occupy in common a single lattice. For example F. Laves<sup>1)</sup> found that in crystals of  $Mn_3Si$  the  $Mn$  and  $Si$  are statistically distributed in one lattice of a body centered cell. This may be considered as a substitution of  $Mn$  by  $Si$  in a structure of Manganese which is not stable in the pure state. In  $\beta$ -brass both  $Zn$  and  $Cu$  atoms also occupy in common the points of a face centered lattice.

I. B. (1) In this type of structure one sort of particles are equally distributed in two or more sets of positions which have the same coordination number with respect to the particles of the other lattice, but which are otherwise not equivalent. An example of this sort of structure is furnished by  $MgNi_2$  recently published by F. Laves and H. Witte<sup>2)</sup>. This alloy is hexagonal and contains 16  $Ni$  and 8  $Mg$  per unit cell. The 16  $Ni$  all have a  $CN = 6$  with respect to the  $Mg$  atoms, but are located in three different sorts of positions: 6g, 6h ( $u = \frac{1}{3}$ ) and 4f ( $u = \frac{1}{3}$ ). The 8  $Mg$  are also located in two different sets of positions both of which have a  $CN = 12$  with respect to the  $Ni$  atoms.

(2) This type of arrangement differs from the foregoing only in having two or more sorts of particles instead of one equally distributed in two sets of equivalent positions of equal coordination number. An example of this is  $Mg(CuAl)$  by F. Laves and H. Witte<sup>3)</sup>, wherein both  $Cu$  and  $Al$  are equally distributed in the  $Ni$  atoms positions of  $MgNi_2$  described above. This structure exists for a homogeneity range varying  $\pm 20\%$  from a  $1:1 = Cu:Al$  content.

Further examples of crystals with a defect structure are the interesting beryllium alloys recently investigated by L. Misch<sup>4)</sup>. These structures are  $ABe_2$  ( $Cu_2Mg$  structure) compounds which contain an excess of  $Be$ . Some of them are face centered cubic and contain 24 atoms in the unit cell.

These structures are combinations between  $IB_1$  and  $IB_2$  types since the  $Be$  atoms are divided between two sorts of positions—completely filling one, while the other they occupy in common with another atom sort. For the purpose of classification the coordination of all the atoms is referred to the rigid  $Be$ -lattice.

Their formula is:

$$4 [(A_{2-n}Be_n) Be_2].$$

The 16  $Be$  atoms form a rigid lattice which is common to all of these compounds even when 4 atoms of  $Be$  per cell are present in excess of the formula  $ABe_2$ . The relation of these 16 rigidly arranged  $Be$  atoms to another are given by the corners of the small tetrahedrons 5, 6, 7 and 8 of Fig. 2 of this paper—the edge of this beryllium tetrahedron is however  $\sqrt{2} \cdot a_0/4$  instead of  $\sqrt{2} \cdot a_0/6$  as shown in my figure. This larger  $Be$  tetrahedron (in comparison with the tetrahedron in my paper) leads to a structure of higher symmetry for the special parameter value  $\frac{1}{3}$ , since here the corners  $x$ ,  $y$  and  $z$  of tetrahedron 5, 6 and 7, form an equilateral triangle (face of a tetrahedron) which lies the same distance from the point  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$  (center of tetrahedron 3) as the points  $u$ ,  $v$  and  $w$  of the  $Be$  tetrahedron 6 lie from the point  $G$ . There

1) Laves, F., Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 189.

2) Laves, F., and Witte, H., Metallwirtsch. 14 (1935) 645.

3) Laves, F., and Witte, H., Metallwirtsch. 15 (1936) 15.

4) Misch, L., Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 42, and Metallwirtsch. 14 (1935) 897.

are in all 12 such nearest *Be* atoms surrounding both 000 and  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ . For a parameter value of  $\frac{1}{2}$  however there are only four nearest *Be* atoms surrounding  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ . The atoms *A* and excess *B* occupy statistically the 8 equivalent positions consisting of the cube corners and tetrahedron (1, 2, 3 and 4) centers. A departure of the parameter value from  $\frac{1}{2}$  in these *Be* alloys would however separate these atoms (*A* plus excess *Be*) positions into two kinds — 000 with  $CN = 12$  and  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  with  $CN = 4$  with respect to the rigid *Be* lattice. Like in  $Li_2TiO_3$ , in some of these compounds a non-integral number of atoms are statistically distributed in a set of positions along with another sort of atoms. The following alloys have this structure:  $CuBe_{3.35}$ ;  $AuBe_{3.5}$ ;  $FeBe_5$ . In  $FeBe_5$  one *Fe* and one *Be* are statistically distributed in the defect lattice. In  $AuBe_5$  and  $PdBe_5$  however, each atom builds for itself a definite lattice, so that they belong to type  $IA_1$  and are not combinations of types  $IB_1$  and  $IB_2$  like the others.

An example of the  $MgCu_2$  type of structure is also  $KBi_2^{1)}$  which is however a normal structure because one sort of atom (*K*) occupies and fills one 8-fold set of equivalent positions. A departure of the parameter from  $\frac{1}{2}$ , would however change the structure to type  $IC_1$ .

I. C. To this type of structure belong those substances in which one or more kinds of particles are equally distributed in two or more sets of equivalent positions which have different coordination numbers.

(1) One type of particle occupies more than one kind of coordinate positions, which they completely fill. An example of this structure is Sillimanite<sup>2)</sup> ( $Al_2SiO_5$ ) in which  $\frac{1}{2}$  of the *Al* atoms have a  $CN = 4$  with respect to oxygen and the other half have  $CN = 6$ . Both sets of aluminum positions are completely filled with aluminum alone.

(2) In this type of structure two or more sorts of particles are equally distributed in two or more sets of positions having different coordination numbers, with respect to a non-defective lattice in the crystal. According to F. Machatschki<sup>3)</sup>, X-ray diffraction data cannot decide whether in the *MgGa* spinell the 8 *Mg* plus 16 *Ga* are equally distributed in the 8 tetrahedral plus 16 octahedral positions (perhaps a few more *Ga* atoms in the tetrahedral), or occupy the positions given T. F. W. Barth and E. Posnjak<sup>4)</sup>: 8 *Ga* in 8 tetrahedral and 8 *Ga* plus 8 *Mg* in 16 octahedral positions. If the structure which Machatschki holds to be equally possible for *MgGa* spinell is correct, then this crystal is an example of defect structure  $IC_2$ . Such a structure is also not excluded for Magnetite.

In some of the spinells the cations are not all arranged in the normal manner, but according to Barth and Posnjak<sup>4)</sup> are arranged as described in the foregoing paragraph for *MgGa* spinell. Such a structure represents a combination of  $IC_1$  and  $IC_2$ , since the one sort of ions are in positions of two coordination numbers, one of which however they occupy in common with particles of a different sort. To this group belong  $MgGa_2O_4$ ;  $MgIn_2O_4$ ;  $Mg_2TiO_4$ ;  $Fe_2TiO_4$ ;  $Zn_2SnO_4$  and  $MgFe_2O_4$ .

1) Zintl, E., and Harder, A., Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 206.

2) Taylor, W. H., Z. Kristallogr. (A) 68 (1928) 503.

3) Machatschki, F., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 348.

4) Barth, T. F. W., and Posnjak, E., Z. Kristallogr. 82 (1932) 325.

5) Barth, T. F. W., and Posnjak, E., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 325.

## II. Incomplete Structures.

Structures with incomplected lattices in addition to departing from the requirements of the "structure theory" in the manner described under (I) have empty points in one or more of their lattices.

II. A. In these structures one sort of particles occupies but does not completely fill a single set of equivalent positions.

(1) The simplest case is where a single sort of particles occupies one set of positions alone. The investigations of the crystal structures of some nitrides and phosphides of di-valent metals by M. v. Stackelberg and R. Paulus<sup>1)</sup> furnish an example of this sort of defect structure. They found for  $Mg_3P_2$  a cubical structure containing 16 molecules in the unit cell, which may be described as a slightly deformed close packing of  $P$  atoms (face centered) in  $CaF_2$  type of structure, in which the  $Mg$  atoms occupy only  $\frac{2}{3}$  of the tetrahedral positions. The same structure was found for  $Be_3P_2$ ,  $Be_3N_2$ ,  $Mg_3N_2$  and  $\alpha Ca_3N_2$ .

Perhaps the most interesting example of this type to be yet determined is that of the sodium-tungsten-bronzes recently studied by G. Hägg<sup>2)</sup>.

These are a very remarkable class of "acid" tungstates, which show a very variable sodium content and colour. Hägg found for the cubic bronzes a perovskite structure. For  $NaWO_3$  the cell contains  $Na^{+1}$  in 000,  $W^{+6}$  in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and the  $3O^{-2}$  in the cube face centers. The other  $Na$ -poorer bronzes have the same structure, wherein however a corresponding number of  $Na$  positions simply remain unoccupied. An increase in negative charge of the entire crystal is prevented by an oxidation of a corresponding number of  $W^{+6}$  to  $W^{+5}$  ions, which explains a variation of their colour with their sodium content. These substances possess a very stable  $O^{-2}$  (and  $W^{+6}$ ) lattice whose interlattice space can be partially filled with  $Na^{+1}$  ions. Since these are ionic compounds however the change in electrostatic charge must be in some way compensated. If on the other hand the rigid lattice would consist of uncharged particles, then a variable number of particles in the interlattice space would lead only to a variable number of empty points in the defect lattice, without in any way affecting the other particles present. The "Einlagerung structures" also determined by G. Hägg<sup>3)</sup> for some hydrides, borides, carbides and nitrides of the transition elements are excellent examples of this sort. In these structures the small uncharged metalloid atoms  $H$ ,  $B$ ,  $C$  and  $N$  are located separately in the larger openings of a stable metal atom lattice, which is the same lattice in which the pure metal crystallizes. These "Einlagerung structures" can form only when the radius ratio metalloid atom: metal atom does not exceed 0.59. The composition of those substances possessing this type of structure is usually close to the formula  $M_2X$  and  $MX$ , while usually at a composition of  $MX_2$  the metalloid atoms are arranged in the metal lattice in pairs. Hägg holds it for probable, that in a given structure the metalloid atoms always occupy positions of the same coordination number. Since the metalloid atoms can be present in varying amounts, they must build a lattice in which some points are empty. If the metalloid atoms are in only one sort of

1) Stackelberg, M. v., and Paulus, R., Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 305.

2) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 192.

3) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) 12 (1930) 33.



coordination positions, then these "Einlagerung structures" belong to defect structures II A<sub>1</sub>. Hägg refers to these substances as "interstitial solutions" of metalloids within the metals.

One of the first substances to be established as a structure with an incomplete lattice is pyrrhotite. Here the stable lattice is formed by *S* while  $\frac{1}{3}$  of the *Fe* positions remain empty. This substance had long been taken for a solid solution of *S* in *FeS* until F. Laves<sup>1)</sup> suggested that it may be considered as a structure with empty lattice points, which G. Hägg and J. Sucksdorff<sup>2)</sup> later experimentally showed to be true.

Another probable example of this type is the  $\beta$ -phase of the system *Na-Pb* containing 28—32 atom % *Na*, investigated by E. Zintl and A. Harder<sup>3)</sup>. The *Na* atoms build a simple cubic lattice, in whose face centers the *Pb* atoms are located. The ideal composition to this structure would be *NaPb*<sub>3</sub>. According to Zintl and Harder, the excess *Na* atoms over the 25 atom %, are statistically distributed in the *Pb* positions. It is however possible that in this substance, the *Na* atoms all occupy a single lattice, but that the *Na* excess is in reality a deficit of *Pb* atoms, i. e. the *Pb* lattice is not completely filled. *Li*<sub>3</sub>*PO*<sub>4</sub> has the structure of olivin according to F. Zambonini and F. Laves<sup>4)</sup>, where only  $\frac{1}{2}$  of the larger octahedral openings are occupied by *Li*<sup>+</sup> ions, as compared with a filling of only  $\frac{1}{4}$  of these openings in olivin (*MgFeSiO*<sub>4</sub>) by *Mg* and *Fe*, or by *Mg* and *Ca* in monticellite (*MgCaSiO*<sub>4</sub>). In olivin the smaller tetrahedral positions are occupied by *Si* (*Be* or *P*).

(2) In this type of defect structure one sort of particle occupies one set of equivalent position in common with another particle sort, but both sorts together do not completely fill these positions.

The best known examples of this type are  $\alpha$  *Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>* and  $\alpha$  *Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>*, which J. A. A. Ketelaar<sup>5)</sup> has thoroughly investigated. In these compounds the larger *I*<sup>-1</sup> atoms form a rigid face centered cubic lattice in whose four second-largest inter-lattice spaces (tetrahedral openings) on the average 2 *Ag*<sup>+1</sup> and *Hg*<sup>+2</sup> ions are located. This is then an excellent example of defect structure II A<sub>2</sub>, in which the cation lattice is defect. The cations preserve to a very marked degree the definite lattice building characteristics of the solid state, since they do not occupy at random all the equal sized tetrahedral openings which are present in the lattice, but occupy only those which would enable them to build more quickly a completed lattice. That the solid state of the structure has not been seriously disturbed by the transformation from the  $\beta$  to the  $\alpha$  modification is shown by the fact, that the coordination number of neither the *I*<sup>-1</sup> ions with respect to each other, nor with respect to the cations, has been reduced. An approach to a dispersed state is characterised by a reduction in the number of particles surrounding each other particle. G. Hägg<sup>6)</sup> has referred to  $\alpha$  *Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>* as an example of interstitial solution accompanied by substitution of *Ag*<sup>+1</sup> and *Hg*<sup>+2</sup> in *I*<sup>-1</sup>. In view of the other types of structures with defect lattices referred to here, and especially to the defect lattice forming tendency of its

1) Laves, F., Ref. cit.

2) Hägg, G., and Sucksdorff, J., Ref. cit.

3) Zintl, E., and Harder, A., Z. physik. Chem. (A) 154 (1934) 47.

4) Zambonini, F., and Laves, F., Z. Kristallogr. (A) 88 (1932) 26.

5) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. (A) 87 (1934) 436.

6) Hägg, G., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 114.



cations, this compound has no more right to be called a solution than has any other polar compound.

Other examples of this type are undoubtedly those substances having structures similar to pyrrhotite, which are characterised by "dissolving an excess of metalloid" for example  $(FeNi)S$ ,  $FeCo(S)$ .

II. B. In this type of structure one sort of particle is equally distributed in two or more sets of positions which are not equivalent but do have the same *CN* with respect to the rigid lattice present. There also remains unfilled points in these positions.

(1) In the simplest case no other particles are present in these positions.

(2) These positions are occupied in common but not completely filled by more than one sort of atom.

II. C. To this type belong those structures which are characterised by a statistical distribution by one or more sorts of particles over a larger number of positions with different coordination numbers. Within this group great variation is possible, for example a very small number of particles can be equally distributed over a very large number of positions of very different coordination number. This is the extreme case of a destroyed lattice, and in such a case the transition to the dispersed state, for the particle sort in question, has been completed. In such a case even though sufficient particles be present to form a definite lattice, they merely occupy any opening into which they can fit without any regard for the geometrical properties of these openings. On the other hand a less radical distribution where the particles show a preference for some particular opening and fewer empty positions remain, the substance may still retain a notable lattice forming tendency which characterises the solid state. Several examples which illustrate this wide variation have been published recently.

(1) All these positions are occupied equally by only one sort of particle alone. Two substances belonging to this type have very recently received much attention, namely  $\gamma Al_2O_3$  and  $\gamma Fe_2O_3$ . Both of these compounds are cubic and were known for a long time to give X-ray diagrams very similar to that of spinell. These rather unstable modifications have been known to form mixed crystals or solid solutions with spinell and magnetite respectively. Almost simultaneously three different workers<sup>1</sup>) showed them to be face centered  $O^{-2}$  ions arrangements in which the 24 positions (16 octahedral and 8 tetrahedral) of the spinell structure are occupied by only  $21\frac{1}{2} Al^{+3}$  ions on the average. Whether these cations are equally distributed in all the 24 positions or whether enriched in one type of opening cannot be determined by direct intensity consideration. The structure is then the same as that of spinell in which  $\frac{1}{4}$  of the 24 cation positions are unfilled.

1) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 95 and (B) 29 (1935) 88; Kordes, E., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 193; Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 65.

In view of these investigations which explain the isomorphism between  $Al_2O_3$  and  $MgAl_2O_3$  it may be well in this connection to recall the structural formulae which F. Machatschki<sup>1)</sup> proposed for the feldspars. On the basis of these formulae one should expect a close relation between the feldspars and quartz.

$$\begin{aligned} SiO_2 &: [SiO_2]_4^0 \\ \text{sodium feldspar} &: \left[ \frac{(SiO_2)_3}{AlO_2} \right]^{-1} Na^{+1} \\ \text{calcium feldspar} &: \left[ \frac{(SiO_2)_2}{(AlO_2)_2} \right]^{-2} Ca^{+2} \end{aligned}$$

Actually feldspars with an excess of  $SiO_2$  (and  $Al_2O_3$ ) occur. This Machatschki explains as a mixed crystals formation of feldspar and quartz due to their fundamentally similar structures. In the light of more recent knowledge however, this apparent excess in  $SiO_2$  or  $Al_2O_3$  may be due rather, as in the case of spinell, to an incomplected cation lattice, and in reality to a shortage of alkali ions. The excess negative charge caused by empty points in this alkali lattice can be compensated either by corresponding replacement of  $Al^{+3}$  by  $Si^{+4}$  or the addition of more calcium or barium to the lattice.

A structure of a different modification of  $Al_2O_3$  has recently been described by E. J. W. Verwey<sup>2)</sup> which has a simpler structure than  $\gamma Al_2O_3$  (spinell modification). This  $\gamma' Al_2O_3$  modification is also cubic and is claimed to have  $1\frac{1}{2}$  molecules  $Al_2O_3$  in the cell. The  $2\frac{3}{4} Al^{+3}$  ions per cell are supposed to be statistically distributed in the 12 larger interlattice openings of the  $4 O^{-2}$  ions, however not equally. On the average 70% are present in the four octahedral and only 30% in the tetrahedral positions (only 10% of the  $CN = 4$  positions are occupied therefore and 40% of the  $CN = 6$  positions), so that the cations preserve a definite lattice building tendency. The solid state has not been seriously affected, since the  $O^{-2}$  ions remain in closest packing. Such a structure is not a typical example of  $II C_1$ , but a transition to  $II A_1$ , since the particles of the defect lattice tend to distribute themselves in positions of one coordination numbers only.

An extremely interesting structure is the high temperature modification of  $Cu_2Se$  (and possibly  $Cu_2S$ ) which P. Rahlfs<sup>3)</sup> has just found, and which he has kindly permitted me to include in this survey of defect structures. Like most of the other structures referred to above, the rigid lattice is a close packing of the larger anions.  $\alpha Cu_2Se$  bears some resemblance to  $\gamma' Al_2O_3$ , in that the cations show a preference for one kind of interlattice openings. It is in this respect however more remarkable than  $\gamma' Al_2O_3$  in that this preference has gone to such a degree that  $\frac{1}{2}$  of the  $Cu^{+1}$  ions have filled  $\frac{1}{2}$  of the tetrahedral openings in such a way that a completed face centered  $Cu^{+1}$  lattice results. The remaining  $4 Cu^{+1}$  ions are distributed in 36 other positions (4 of  $CN = 6$  and 32 of  $CN = 3$ ). On the basis of intensity calculations it is not possible to decide if all of the 32 positions of  $CN = 3$  are equally occupied or if only half of them. Since  $Cu^{+1}$  ions are already located in the center of alternate cube octants, it would seem according to Rahlfs that,

1) Machatschki, F., Zentralblatt Mineralogie (A) 99, 1928.

2) Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. 91 (1935) 347.

3) Rahlfs, P., Z. physik. Chem. in press; Ref. added in proof. (B) 31 (1936) 452.

that half of  $CN = 3$  positions, would be more frequently occupied which lie in the octants containing no fixed  $Cu^{+1}$  ions, i. e. the corners of the tetrahedrons 5, 6, 7 and 8 in my Fig. 2.  $\alpha Ag_2Te$  has the same structure as  $Cu_2Se$ , but there are indications that here the four remaining  $Ag^{+1}$  ions are also distributed in the four unoccupied tetrahedral positions.  $\alpha Cu_2Se$  may be considered as a zinkblende structure of  $CuSe$ , in whose larger interstices 4 other  $Cu^{+1}$  are distributed (without building a lattice). In this compound there are two lattices of the same cation sort present — a rigid one and a dispersed one.

Since one cation sort ( $Cu^{+1}$ ) builds a fixed lattice as well as a dispersed one, the  $Cu_2Se$  structure is a combination of defect structure  $IA_1$  and  $IIC_1$ .

The first example of defect structure  $IIC_1$  to be found was  $\alpha AgI$ <sup>1)</sup>. That the solid state of the entire crystal has been affected by the transformation from the  $\beta$  modification at  $145.8^\circ C$ , which completely destroys the silver lattice, is further evident from the rearrangement of the  $I^{-1}$  ions to a body centered lattice.

In contrast to most of the above described structures with a defect lattice (including  $\alpha Ag_2HgI_4$ ), the particles of the rigid lattice in  $\alpha AgI$  themselves are not in closest packing. The 2  $Ag^{+1}$  ions in the unit cell are distributed in the 42 larger discreet openings which are present between the large  $I^{-1}$  ions. The iodines are in contact in this structure. In this compound the solid state is preserved by the lattice of the negative ions alone. Below  $145.5^\circ C$  where the  $Ag^{+1}$  ions form a lattice of their own, the anions build a face centered lattice. The immediate cause for the breakdown of the silver lattice is the usual tendency of an increase in temperature to lower the coordination number<sup>2)</sup>.

The transformation from  $\beta$  to  $\alpha$ , which occurs very sharply and reversibly at  $145.8^\circ C$ , is the temperature at which the large  $I^{-1}$  ions lower their  $CN$  from 12 to 8. A body centered tetragonal structure in which the  $Ag^{+1}$  ions could still retain their  $CN = 4$  with respect to iodine could result, but the extreme dominating influence of the anions is evidenced by the fact that they, regardless of the cations, arrange themselves into a more symmetrical arrangement (cubic) in spite of the fact that herein no 2-fold set of equivalent positions is available for the 2  $Ag^{+1}$  ions. If the coordination number of silver with respect to the anions were not altered in comparison with the lower temperature modification, then the 2  $Ag^{+1}$  ions would stay in the  $CN = 4$  positions of which there are 12 in a cubic body centered lattice. A distribution of 2 ions in 12 positions would represent in itself a rather destroyed lattice<sup>3)</sup>. Due to the conveniently high scattering power of silver for X-rays, it was

1) Strock, L. W., Ref. cit.

2) Goldschmidt, V. M., Trans. Farad. Soc. 25, part. 6 (1929) 281.

3) In a recent paper E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 347, has taken a second occasion to indirectly refer to my structure of  $\alpha AgI$ , in which he did not mention this compound at all, but referred to my paper in connection with the structure of  $\alpha Ag_2HgI_4$ . Verwey writes: (page 320) "Averaged positions for the cations were found for a few other compounds, e. g.  $Li_2O \cdot Fe_2O_3$  and  $\alpha Ag_2HgI_4$ . They both belong to the "partially arranged" type, only in the latter substance also a number of vacant positions participate in the statistical distribution". As a reference to  $\alpha Ag_2HgI_4$  is given the reference to Ketelaars determination of this structure, and a reference to my paper in which the structure of  $\alpha AgI$  is reported, and in which no mention is made of  $\alpha Ag_2HgI_4$ . That  $Li_2O \cdot Fe_2O_3$  and  $\alpha Ag_2HgI_4$



possible to show that the silver ions were not only equally distributed in the 12  $CN = 4$  position, but in all of the 42 discreet symmetrical openings. (6 with  $CN = 2$ ; 24 with  $CN = 3$ ; 12 with  $CN = 4$ ). As a result of such a complete loss of lattice arrangement, each  $Ag^{+1}$  ion must be considered free to take up any position where sufficient space is available. The total 42 larger discreet openings between the anions then are available, wherein the cations remain most of the time. As a result of their heat motion however, they can move rather freely from one opening to another, and also oscillate in these openings. That the silver ions do not remain in the more or less confined space between the tetrahedrally surrounding anions of the  $CN = 4$  positions, can be taken as evidence of their considerable heat motion, which is sufficiently great to overcome the electrostatic attraction of the anions. The silver ions in the  $\alpha AgI$  have a high mobility as shown by the high conductivity and self diffusion of this compound. The mobility of  $Ag^{+1}$  ion not only depends upon their destroyed lattice and their heat motion, but upon the deforming influence of the silver, and the deformability of the iodine as well, which enables the silver ion to pass through the narrower passages between the interlattice openings (throughout this paper, by lattice openings are meant the discreet openings lying symmetrically between the larger particles).

The structure of  $\alpha Ag_2S$  and  $Ag_2Se$  has been shown by P. Rahlfs<sup>1)</sup> to be like that of  $\alpha AgI$ . Just like  $AgI$ , cuprous iodide is also trimorphous<sup>2)</sup> and its higher temperature ( $\alpha$ ) modification (440–602° C) is also an ionic conductor according to C. Tubandt, E. Rindsdorff and W. Jost<sup>3)</sup>. According to T. Barth and G. Lunde<sup>4)</sup>  $\alpha AgI$  and  $\alpha CuI$  build mixed crystals in all proportions so that it is rather certain that they both have the same structure.

(2) This type of structure differs from the above only in that the particles forming the defect lattice, occupy in common with different particles, positions having different coordination numbers.

As an example may be given  $\alpha AgI$  in which some  $Ag^{+1}$  ions are replaced by  $Cu^{+1}$  ions, no directly determined example has as yet been published.

The acido cobaltamines are undoubtedly examples of compounds wherein a complex cation forms a rigid arrangement whose lattice merely undergoes a deformation as different anion (or anion radicals) are substituted for one another. The crystals of various oxalato tetrammine cobalti compounds<sup>5)</sup> were measured by

are "partially arranged" structures is perfectly correct, but to even indirectly refer to  $\alpha AgI$  in this connection is absolutely incorrect, because as shown above, this represents the most completely dispersed cation lattice so far found. Further to be more exact, one lattice position per unit cell is unfilled in  $\alpha Ag_2HgI_4$  and not a number. The failure to mention my  $\alpha AgI$  structure in the text did not prevent Verwey however from describing Ketelaars  $\alpha Ag_2HgI_4$  in the same terms as I used in my description of  $\alpha AgI$ , as he writes further, "in  $\alpha Ag_2HgI_4$  the cations are in a partially "fluid state", especially the  $Ag^{+}$  ions jump frequently from one  $Ag^{+}$  position (4a) to another".

1) Rahlfs, P., Z. physik. Chem. (B) 81 (1936) 157.

2) Quercigh, Atti Linc. 23 (1914) 446, 714, 815.

3) Tubandt, C., Rindsdorff, E., and Jost, W., Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 195. 4) Barth, T., and Lunde, G., Z. physik. Chem. 122 (1926) 293.

5) Strock, L. W., and McCutcheon, T. P., J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2852.



the author and a progressive lowering of the crystal symmetry (and a relative expansion of the structure unit) was observed, when the anion radicals  $(Cr_2O_7)^{-2}$ ,  $(ClO_4)^{-1}$ ,  $(ClO_3)^{-1}$ , and  $(CrO_4)^{-2}$  were substituted for one another. In the carbonate tetrammine series preliminary X-ray measurements likewise show that the cation complex lattice is merely deformed as the  $ClO_4^{-1}$  group is substituted for the  $SO_4^{-2}$  group<sup>1</sup>). No complete structure of these compounds has as yet been reported, so that whether or not these complex cations build sufficiently rigid lattices to produce a defect anion lattice is not known.

### "Micro" Defect Lattices.

In the development of the above classification it was repeatedly mentioned that a structure may have a defect lattice regardless of whether this be detectable by X-ray crystal analysis or not. The difference then between a crystal with a roentgenographically established incomplete lattice and a crystal containing an occasional ion in a "Zwischengitterplatz" especially of a polar compound is only one of degree. In general any ion occupying a position in the interlattice space between other complete lattices, must be in a correspondingly large opening. Such openings are symmetrically surrounded by ions belonging to the completed (or nearly completed) lattices-usually of different particles. If all the  $CN = 6$  or  $4$  positions are already filled, then this "Zwischengitterion" must occupy lower coordination number positions most of the time. In a cubic body or face centered close packing of large ions, there are 24 and 32  $CN = 3$  openings respectively.

If then an ion due to its temperature motion or the influence of an externally applied electrical field, breaks away from its regular lattice position, it must locate itself in one of the larger discreet openings between the other particles.

It does not seem probable that such a loosened particle would remain very long in any except these larger symmetrical openings. Such a wandering particle before reaching these openings must naturally have momentary positions unsymmetrical to the surrounding rigid particles, but the length of time<sup>2</sup>) during which such a free particle is really in this unsymmetrical lattice interspace must be small compared with its stay in the discreet openings.

1) Strock, L. W., Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 42, 270.

2) In a private communication, Prof. C. Wagner has kindly called my attention to the fact that the time required for an ion to move from one lattice point to the other is very small. From diffusion data he arrives at a value of the magnitude  $10^{-10}$  sec, which is in agreement with the crystallographical views here stated, that migrating-ions in a crystal occupy definite lattice positions most of the time.

The centers of such openings build for themselves a definite lattice, so that if only a few ions in the entire crystal take up temporary stays in such positions, these positions must be considered as being occupied. Here however only a small fraction of an ion per cell is statistically distributed in a large number of positions. Such an example differs only in its small percentage of occupied positions from any other incompletely lattice. A small excess over the stoichiometric composition of one component in a compound can also occupy these interlattice openings. This sort of structure is just like the foregoing, except that no simultaneous appearance of empty points in one of the lattices is necessary. It is self evident that it is impossible to determine the exact positions of such a few "Zwischengitter" particles by X-ray intensity measurements, since their concentration in a given set of positions is too small. From the standpoint of the small number of occupied points, such "Zwischengitterparticles" may be referred to as micro defect lattice particles, and as such may be treated as any other incompletely lattice in the above classification.

This survey of defect structures cannot be concluded without mentioning the numerous physical and thermodynamical investigations which have furnished a wide experimental and theoretical basis for the understanding of defect atomic arrangements. Mechanical defects such as fractures, pores, strains, etc. are not taken into account here. Of particular importance in this connection is the very fruitful thermodynamical treatment of chemical equilibrium, electrical conductivity and self-diffusion problems by C. Wagner<sup>1</sup>) and his co-workers in which they developed the concept of lattice defects (Fehlerordnungstheorie) and showed that the "Fehlerordnungsgrad" is an important term in thermodynamical equations for solids. C. Wagner and W. Schottky in developing their "theory of the arranged mixed phases" make the assumption that each component in a solid, forms its own definitely arranged lattice. This corresponds with what I have specified as an ideal solid. Such an arrangement, these authors also claim, is realized only at very strict stoichiometrical composition, which they term an "arranged mixed phase", and simultaneously with the occurrence of a phase of variable stoichiometrical compositions, there must occur some irregularities in the crystal lattice. For example if a slight excess of metal *A* is dissolved in the ionic compound *AB*, this metal can after splitting off an electron according to Wagner<sup>2</sup>), take up a "Zwischen-

1) Wagner, C., and Schottky, W., Z. physik. Chem. (B) 11 (1934) 163. — Wagner, C., Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, (1934) 177, see also Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 181. 2) For example  $ZnO$  and  $CdO$ . Baumbach, H. H. v., and Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 199.

gitterplatz" in the form of an  $A$  ion, while the quasifree electron remains in the lattice imparting to the substance an "electron excess" conductivity. The number of such inter-lattice arranged particles in proportion to the total number of such particles present is usually very small, so that their exact average position cannot be determined by X-ray analysis. Just like  $\alpha AgI$  however, they must have symmetrical position of low coordination number. The excess ion can spring from one such place to another, resulting in a mobility of the "Zwischengitterion", or a mobility of the opening in the reverse direction.

Wagner has extended the "Fehlerordnungstheory" to solids for which no departure from a definite composition could be detected. Wagner and Schottky have considered three ways in which the particles of an excess component ( $B$ ) can be accomodated in a crystals of  $AB$ .

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| I. In interlattice spaces (Zwischengitterplätze)                              | } C. Wagner<br>and<br>W. Schottky. |
| II. By an occurrence of empty points (Leerstellen) in the lattice of ( $A$ ). |                                    |
| III. By a substitution of some of $A$ by $B$ (Substitution)                   |                                    |

All of these possibilities are now known from direct crystal structure determinations and can be arranged in the defect lattice classification outlined in this paper. In my discussion I have emphasized that the lattice of either one or more particles (or even all particles) in a structure may show any of the defects which I have outlined on page 11. This applies both for polar and non polar compounds. Corresponding with this crystallographical possibility, W. Schottky<sup>1</sup>) has shown that for the understanding of ionic mobility of solid electrolytes, empty lattice points need not always result from the passing of an equal number of ions to "Zwischengitter" positions, but through the simultaneous appearance of openings in the lattices of opposite charges. These two cases need not be considered contradictory to each other, but represent two distinct crystallographical possibilities, which can even occur simultaneously or alternate between each other in the same crystal. It must be remembered however, that I treat Wagner's case I and II from a crystallographical standpoint as end limits of the same phenomena, i. e. as an incomplete lattice, which in general is permissible in crystal structure analysis, since the measured intensities are statistical values averaged over an infinite number of unit cells and for a long time interval. As stated above a mobile ion in the interlattice space must for a larger portion of the time remain in the larger openings symmetrical to ions

1) Schottky, W., Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 335.



of the opposite charge, even though other conditions permit it to wander from an opening to another. It is therefore possible in statistical intensity calculations, to treat such a particle as occupying these openings alone, provided the time ( $T_w$ ) during which the particle is wandering is small compared with the ( $T_r$ ) when it is essentially at rest in the larger openings. The ratio  $T_r/T_w$  is an atomistic expression of the mobility of an ion in a crystal which reaches a very high value in such substances as  $\alpha AgI$ , especially under the influence of an electrical field.

Even in crystals where this ratio has a very small but finite value, it is a very important term for explaining the results of electrical conductivity and self diffusion in crystals, but a loose wandering ion can be considered as a "Zwischengitter" ion in the sense of Wagner only for the time ( $T_w$ ). It would go beyond the scope and purpose of this paper to even briefly review the numerous investigations carried out by many workers in this direction. Such a review will be published elsewhere along with a survey of the relation between physical properties and defect lattices in crystals. Among others, C. Wagner, A. Smekal, C. Tubandt, G. v. Hevesy and their various co-workers have done much to furnish a wide experimental and theoretical foundation for the understanding of crystal lattices from a physical and thermodynamical standpoint. The physical models concerning defect lattices which they have constructed to explain electrical conductivity and selfdiffusion in crystals, can no longer be viewed by the crystallographers as small unimportant anomalies or slight lattice defects. They represent actual examples of lattice disturbances which show all stages in the transition from the rigid lattice arrangement of an ideal solid to the conditions prevailing in a liquid, or the highly dispersed state of a gas. This transition refers usually to one of the constituent lattices only, and a quantitative treatment of the state of a substance cannot be referred to the crystal as a whole, but to each of its constituent lattices. For example  $\alpha AgI$  remains solid until  $555^\circ C$  but at  $145.8^\circ C$  its silver lattice is destroyed, leaving the  $Ag^{+1}$  ions in a highly dispersed state, i. e. the  $Ag^{+1}$  ions melt (or sublime) at this temperature. Only at  $555^\circ$  where the last lattice in the crystal ( $I^{-1}$  ions) breaks down is  $\alpha AgI$  changed to the liquid state. The "Fehlerordnungsgrad" of C. Wagner<sup>1)</sup> may be, on the basis of the now established transitions from the solid to the liquid (or dispersed) state, viewed as an experimentally determined correction which enables

1) In a private communication, Prof. C. Wagner has kindly reminded me that his and Schottky's quantitative definition of the "Fehlorderungsgrad" is only valid for rather small lattice defects, and that as stated by them cannot be generalized to include highly defect lattices.



the equations of an ideal solid to be applied to one in which one of the constituent lattices is partially changed to the liquid or gaseous state.

I am glad to have the opportunity of again thanking Professor Dr. V. M. Goldschmidt for suggesting to me the  $\alpha$  *AgI* structure problem, whose solution has had much to do with the development of the classification presented in this paper. It is a pleasure to thank Dr. F. Laves for the many valuable suggestions which I received from him during the development of the discussion presented in this paper.

### Summary.

The "structure theory" requires that each set of equivalent positions be occupied and filled by chemically like sorts of particles. Recent crystal structure determinations have shown that for many substances this requirement is not fulfilled, except for those designated in this paper as ideal solids. This may apply to only one atom (ion) sort or to all the constituent particles of a crystal. The lattice formed by those particles not arranged as the "structure theory" requires, has been designated as defect lattice. Defect lattices show all transitions from an ideal solid in which each particle forms a rigid lattice of its own, to a dispersed state in which the lattice of one particle sort (or some of them) is completely destroyed. In  $\alpha$  *AgI* the cation ( $Ag^{+1}$ -ion) lattice is completely destroyed (liquid or gas). Structures with defect lattices have been classified on the basis of the manner in which one of their lattices depart from the "structure theory" requirement. The lattice of one or more particle sort is either (I) complete or (II) incomplete. One particle sort occupies (A) one set of equivalent positions, (B) more than one set of the same coordination number, or (C) positions of various coordination number, either (1) alone or (2) in common with other particles. A deformed lattice is classed as the first example of a defect lattice. The various types of lattice disturbances, "Fehlerordnungen", responsible for the electrical (and ionic) conductivity and selfdiffusion of solids have all been found by crystal structure analysis. A "Zwischengitter" ion is considered to be located from a crystal structure standpoint in the larger symmetrical openings between particles of opposite charge except, for the time ( $T_w$ ) during which it wanders to a different opening. They thus occupy a definite set of lattice points, which are thereby only very sparsely filled (micro defect lattices). The positions of the larger symmetrical openings in a cubic body and face centered cell are tabulated.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

9. November 1935.

Received den 15. November 1935.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Tantal.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Tantal ist röntgenographisch von Hull und Davey<sup>1)</sup>, Becker und Ebert<sup>2)</sup>, Agte und Becker<sup>3)</sup>, McLennan und Monkmann<sup>4)</sup>, Hägg<sup>5)</sup>, Owen und Iball<sup>6)</sup>, Quill<sup>7)</sup>, Pietsch und Lehl<sup>8)</sup> und von Burgers und Basart<sup>9)</sup> untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt, aus welcher eine große Schwankung der Gitterkonstanten von 3,333 Å bis 3,27 Å zu entnehmen ist. Die nach diesen Gitterdimensionen mit der Loschmidtschen Zahl  $L = 6,067 \times 10^{23}$  ( $\log 23,78297$ ) berechneten Dichtewerte schwanken ebenso zwischen 16,2 und 17,4 bzw. 16,15 und 17,0, je nachdem ob man den Atomgewichtswert für 1935 von Tantal  $A_G = 181,4$  oder den nach Hönigschmid<sup>10)</sup> für 1936 wahrscheinlich gültigen Wert von  $A_G = 180,89$  zur Berechnung verwendet. Die direkt bestimmte Dichte ist nach Sieverts und Gotta<sup>11)</sup>  $\rho = 11,6-16,62$ . Aus der Röntgenanalyse von Hägg<sup>5)</sup> ergibt sich, daß die Gitterdimensionen mit steigendem Wasserstoffgehalt zunehmen, also die Dichtewerte sinken. Da sich nun Tantal während einiger Stadien des Herstellungsprozesses (bei den gewöhnlich angewandten Verfahren) in einer Wasserstoffatmosphäre befindet, sind die meisten Untersuchungen an mit Wasserstoff verunreinigtem Tantal ausgeführt worden. Aus den Ergebnissen in Tabelle I kann daher der Schluß gezogen werden, daß alle Kantenlängenwerte, die größer als  $a = 3,30$  Å sind, nicht für reines Tantal Geltung haben können. Andererseits sind auch alle Kantenlängenwerte kleiner als  $a = 3,29$  Å als für reines Tantal unrichtig zu bezeichnen und dürften in Analogie zu Vanadium durch geringen Sauerstoffgehalt verursacht sein. Nach Mathewson, Spire und Samans<sup>12)</sup> sinkt die Gitterkonstante von Vanadium mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, so daß die Dichte ansteigt.

Von Herrn Dr. W. G. Burgers erhielten wir für unsere Präzisionsbestimmung ein besonders reines, wasserstofffreies Tantal, dessen Herstellung in der Abhandlung von Burgers und Basart<sup>9)</sup> beschrieben ist. Es kann daher die Beschreibung des Herstellungsverfahrens unterbleiben, und auch das von uns benützte Präzisionsverfahren nach Regler bzw. das Auswertungsverfahren nach Lihl<sup>13)</sup> ist von uns bereits mehrmals angegeben worden. Die

1) Hull, A. W., und Davey, W. P., *Physic. Rev.* **17** (1924) 571—587; *Science* **52** (1920) 227. 2) Becker, K., und Ebert, F., *Z. Physik* **16** (1923) 165—169.

3) Agte, C., und Becker, K., *Z. techn. Physik* **11** (1930) 433—454.

4) McLennan, J. C., und Monkmann, R. J., *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III*, **23** (1930) 255—267. 5) Hägg, G., *Z. physik. Chem. (B)* **11** (1930) 433—454.

6) Owen, E. A., und Iball, J., *Philos. Mag.* **7** (1932) 1020—1028.

7) Quill, L. L., *Z. anorg. allg. Chem.* **208** (1932) 257—272.

8) Pietsch, E., und Lehl, H., *Kolloid-Z.* **68** (1934) 226—230.

9) Burgers, W. G., und Basart, J. C. M., *Z. anorg. allg. Chem.* **216** (1934) 223—227. 10) Privatmitteilung.

11) Sieverts, A., und Gotta, A., *Z. anorg. allg. Chem.* **187** (1930) 155—164.

12) Mathewson, C. H., Spire, E., und Samans, C. H., *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.* **19** (1931) 357—384. 13) Lihl, F., *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 193—221

Tabelle I. Kantenlängenwerte von Tantal.

$a$ in Å	Dichte, röntgenogr.		Beobachter*)
	mit $A_G = 181,4$	mit $A_G = 180,89$	
3,33	16,19 <sub>5</sub>	16,15	Pietsch und Lehl <sup>3)</sup>
3,32	16,34	16,29 <sub>5</sub>	Becker und Ebert <sup>2)</sup>
3,311	16,47 <sub>5</sub>	16,43	Owen und Iball <sup>6)</sup>
3,300 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	16,63 <sub>5</sub>	16,58 <sub>5</sub>	Burgers und Basart <sup>9)</sup>
3,298	16,67 <sub>0</sub>	16,62 <sub>4</sub>	Hägg <sup>5)</sup>
3,298 $\pm$ 0,002	16,67 <sub>0</sub>	16,62 <sub>4</sub>	Quill <sup>7)</sup>
3,296 $\pm$ 0,001	16,70 <sub>0</sub>	16,65 <sub>4</sub>	Burgers und Basart <sup>9)</sup>
3,291	16,77 <sub>7</sub>	16,73	McLennan und Monkmann <sup>4)</sup>
3,281	16,93	16,88	Agte und Becker <sup>2)</sup>
3,272	17,07	17,02	Hull und Davey <sup>1)</sup>

Ausmessung der Abstände symmetrischer Interferenzlinien wurde wie stets mit dem Fraunhoferschen Mikrometer vorgenommen und die Abstände auf 0,01 mm genau direkt bestimmt. Es läßt sich eine Genauigkeit von 0,002% erreichen. Die Aufnahmen wurden bei 20° C hergestellt. Die Auswertung lieferte uns die folgenden Würfelkantenlängenwerte.

$$a = \text{Å}: 3,2962; 3,2959; 3,2961; 3,2957; 3,2958.$$

Als besten Wert der Würfelkantenlänge von reinem Tantal erhalten wir daher

$$a = 3,2959 \pm 0,0003 \text{ Å bei } 20^\circ \text{ C}$$

Aus dieser Gitterdimension berechnet sich als Dichte  $\rho_x = 16,655$  (mit Atomgewicht 180,89) bzw. 16,70<sub>2</sub> (mit Atomgewicht 181,4); ferner der kürzeste Atomabstand  $d = 2,854_4 \text{ Å}$  und der Atomradius  $r_A = 1,427_2 \text{ Å}$ .

Die Aufnahmen sind in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien hergestellt worden. Herrn Dr. W. G. Burgers danke ich auch hier bestens für das reine Probenmaterial und ebenfalls Herrn Doz. Dr. F. Regler und Dr. Lihl für ihre Unterstützung bestens.

\*) Fußnoten 1) bis 9) siehe vorhergehende Seite.

Wien, am 28. Oktober 1935.

Eingegangen am 10. November 1935.

## Präzisionsmessung der Gitterkonstante von reinem Vanadium.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Vanadium ist von Hull<sup>1)</sup>, Ôsawa und Sh. Ôya<sup>2)</sup>, Hägg<sup>3)</sup>, Ôsawa und M. Ôya<sup>4)</sup> und von Mathewson, Spire und Samans<sup>5)</sup> röntgenographisch untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt, aus welcher eine große Schwankung der Gitterkonstanten von 3,01 Å bis 3,04 Å zu entnehmen ist. Die nach diesen Dimensionen mit der Loschmidtschen Zahl  $L = 6,067 \cdot 10^{23}$  ( $\log 23, 78297$ ) berechneten Dichtewerte schwanken ebenso zwischen 6,15 und 5,96. Aus den Untersuchungen von Mathewson, Spire und Samans<sup>5)</sup> ergibt sich, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt die Gitterdimensionen abnehmen, also die Dichtewerte zunehmen. Es ist daher wichtig, möglichst sauerstofffreies reines Vanadium zu untersuchen.

Von Herrn Prof. Dr. Th. Döring wurde uns ein sauerstoffreies reines 100%-Vanadiumpräparat für Präzisionsbestimmungen überlassen. Das Herstellungsverfahren ist in der Arbeit von Döring und Geiler<sup>6)</sup> ausführlich beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente reinstes sauerstoffreies Vanadintrichlorid, das durch Reduktion mit Wasserstoff in Vanadium übergeführt wurde. Das erhaltene Endprodukt war reinstes von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff freies Vanadium.

Es wurde das Präzisionsverfahren von F. Regler bzw. das Auswertungsverfahren von F. Lihl<sup>7)</sup> verwendet. Die Abstände der Außenkanten symmetrischer Interferenzlinien wurden mit dem Fraunhoferschen Mikrometer ausgemessen und die Abstände auf 0,01 mm genau direkt bestimmt. Es kann eine Genauigkeit von 0,002% erzielt werden. Die Aufnahmen sind bei 25° C hergestellt worden.

Tabelle I.

Kantenlängenwerte von Vanadium (Reinheit unter 99,5%).

$a$ in Å	Dichte, röntgenographische	Beobachter
3,011	6,15	Hägg <sup>3)</sup>
3,024	6,07	Ôsawa und M. Ôya <sup>4)</sup>
3,024	6,07	Mathewson, Spire und Samans <sup>5)</sup>
3,04	5,98	Hull <sup>1)</sup>
3,044	5,96	Ôsawa und Sh. Ôya <sup>2)</sup>

1) Hull, A. W., Physic. Rev. **20** (1922) 113.

2) Ôsawa, A., und Ôya, Sh., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **18** (1929) 727—731.

3) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 433—454.

4) Ôsawa, A., und Ôya, M., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **19** (1930) 95—108.

5) Mathewson, C. H., Spire, E., und Samans, C. H., Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **19** (1931) 357—384.

6) Döring, Th., und Geiler, J., Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 56—62.

7) Lihl, F., Z. Kristallogr. **88** (1932) 193—221.



Die für die Korrektionsformeln

$$\Phi = \frac{1}{d} \left[ r_s \cdot \frac{C + \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}} + f \right] \\ + \arcsin \frac{r_s}{R_s} \cdot \frac{1 + C \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}} \\ \vartheta_0 = \vartheta_{\text{gem.}} - \frac{1}{2} \Phi$$

wichtigen Daten der mit Chrom- $K_\alpha$ -Strahlung hergestellten Aufnahmen waren:

Länge der Spaltblende ( $2f$ ) . . . . .	0,210 cm
Distanz Spaltblende $\pm$ Präparatmitte ( $d$ ) . . .	6,72 cm
Stäbchendicke ( $2r_s$ ) . . . . .	$0,146 \pm 0,001$ cm
Kameraradius ( $R$ ) . . . . .	$2,852 \pm 0,002$ cm
Filmdicke { Zelluloid . . . . .	0,0197 cm
{ Photogr. Schicht. . . . .	$2 \times 0,0013$ cm
Daher effektiver Kameraradius $R_s$ . . . . .	$2,863 \pm 0,002$ cm

Die Auswertung ergab die Würfelkantenlängenwerte

3,0336 Å	3,0339 Å	3,0337 Å	3,0341 Å
	3,0337 Å	3,0338 Å	

Als bester Wert der Würfelkantenlänge von reinem sauerstofffreien Vanadium kann daher

$$a = 3,0338 \pm 0,0003 \text{ Å bei } 25^\circ \text{C}$$

angegeben werden. Daraus berechnet sich die Dichte zu

$$\rho_x = 6,015$$

und der Atomradius zu  $r_A = 1,313_7$  Å.

Die Aufnahmen sind in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien hergestellt worden. Herrn Prof. Dr. Th. Döring danke ich für die Übersendung des von ihm hergestellten reinen Vanadiumpräparates und den Herren Priv.-Doz. Dr. F. Regler und Dr. F. Lihl für ihre Unterstützung bestens.

Wien, am 20. Dezember 1935.

Eingegangen am 23. Dezember 1935.

## Über Translationsgitter und Gitterkonstante des Spinell.

Von O. Zedlitz in Tübingen.

In seinen Untersuchungen über Aluminium-Verbindungen mit spinell-artigem Bau<sup>1)</sup> spricht Kordes die Vermutung aus, daß auf Grund des Auftretens zusätzlicher Reflexe bei den Präparaten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,4 \text{ Gew.}\% \text{ Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAl}_2\text{O}_6$  und  $\text{MgO} \cdot 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  auf eine Verdoppelung der Gitterkonstante zu schließen sei, oder daß die Annahme einer Flächenzentrierung bei diesen Spinellen anzuzweifeln sei. Er stellte auf besonders lange belichteten Pulverdiagrammen Reflexe mit gemischten Indizes fest von der Art (110), (210), (211) und (421), deren Intensität zwischen schwach und mittelschwach liegt. Von dem Auftreten zahlreicher, außerordentlich schwacher überzähliger Reflexe soll in diesem Zusammenhang nicht geredet werden; man könnte wohl vermuten, daß sie weder mit einer Vervielfachung der Gitterkonstante, noch mit irgendwelchen Gitterstörungen zusammenhängen. Man muß vielleicht auch an die Möglichkeit denken, sie durch Inhomogenität der kristallinen Substanz zu deuten. Die Pulveraufnahmen der von Kordes hergestellten Präparate lassen erkennen, daß mit dem Sinken des Überschusses an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die zusätzlichen Linien mehr und mehr verschwinden und in ihrer Intensität abnehmen, bis bei  $\text{MgO} \cdot 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  als einzige deutlich sichtbare Linie der Reflex (211) übrig bleibt. Dieser wird nach Kordes mit der Intensität 12 angeführt und stünde damit an Stärke der Schwärzung mit (222) auf gleicher Stufe. Der stärkste Reflex dieses Filmes wird mit 100 für (311) angegeben. Aus der Zusammenstellung der geschätzten und berechneten Intensitäten von Spinell, die F. Machatschki bekanntgab<sup>2)</sup>, hat (222) die gesch. Intensität  $\frac{1}{2}$ , berechnet wurde sie mit 3; die Werte für (311) betragen zum Vergleich: 14 geschätzt, 139 berechnet. Der Reflex (211) wurde jedoch an Pulverdiagrammen nicht beobachtet.

Tabelle I.

Drehkristalldiagramm von Spinell um [400], Cu-Strahlung.

Äquator		I. Schichtl.		II. Schichtl.		III. Schichtl.		IV. Schichtl.	
Int.	Refl.	Int.	Refl.	Int.	Refl.	Int.	Refl.	Int.	Refl.
4	220	3	111	3	202	5	113	5	224
5	400	5	311	2	222	1	133	10	404
10	440	$\frac{1}{2}$	331	6	422	5	333	2	424
3	620	6	511	1	442	3	513	7	444
10	800	3	531	3	602	8	533	6	624
6	660	5	551; 711	3	622	8	551	1	644
10	840	7	731	6	642	2	733	10	804
$\frac{1}{2}$	10.00	9	751	5	882	1	753	4	824
9	10.20	8	911	4	662	10	913	4	844
		10	931	3	842				
		1	771	4	862				

1) Kordes, E., Z. Kristallogr. 91 (1935) 193.

2) Machatschki, F., Z. Kristallogr. 80 (1934) 416.

Da E. Kordes es für möglich hält, daß allgemein den Spinellen eine gegenüber den bisherigen Annahmen zu verdoppelnde Gitterkonstante zukomme, wurden drei Drehkristallaufnahmen von einem rosaroten Ceylon-Spinell-Oktaeder um [100] gemacht, und zwar eine Aufnahme mit *Cu*-Strahlung bei 30 kV, 25 mA, 90 Min., eine mit *Cu*-Strahlung und 0,02 mm *Ni*-Folie zur Vermeidung der  $\beta$ -Strahlung (die übrigens auch hier bei den ganz starken Reflexen ein wenig durchschlug) bei 30 kV, 25 mA, 190 Min. und eine mit *Fe*-Strahlung bei 26 kV, 25 mA, 420 Min. Die Belichtungszeiten betrugen gegenüber den normalen Aufnahmen etwa das 3–4fache. Die vorstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Reflexe und die geschätzten Intensitäten.

Keiner der Filme zeigte auch nur eine Andeutung des Reflexes (241), der nach E. Kordes die gleiche Intensität wie (222) oder (622), also 2 bzw. 3 haben sollte. Überhaupt wurde kein Reflex beobachtet, der gegen die Annahme eines flächenzentrierten Gitters sprechen würde; auch waren nicht die geringsten Andeutungen von Zwischenschichtlinien zu erkennen, aus denen man auf eine Verdoppelung der Gitterkonstante hätte schließen müssen. Auch eine besonders lange belichtete Pulveraufnahme von natürlichem Spinell wies keine zusätzlichen Reflexe auf.

Jedenfalls scheint also die Annahme einer Verdoppelung der Gitterkonstante für Spinelle normaler Zusammensetzung unbegründet zu sein.

Das hier Berichtete gilt nur für den natürlichen Spinell  $Al_2MgO_4$ ; die Frage, wie die Verhältnisse bei den künstlichen Spinellen mit Tonerdeüberschuß liegen, kann nicht eingehender berührt werden. Falls unzweifelhaft homogenes Material den Untersuchungen von E. Kordes zugrunde lag, könnte man zur Erklärung der zusätzlichen Linien im Spinell mit  $Al_2O_3$ -Überschuß und in den Lithium-Aluminium-Oxyden vielleicht durch gesetzmäßigen Kationenausfall bedingte Überstrukturerscheinungen annehmen, die demgemäß beim  $MgAl_2O_4$  fehlen müßten.

Tübingen, Mineralogisches Institut der Universität, 17. Dezember 1935.

Eingegangen den 18. Dezember 1935.

---

## Bücherbesprechungen.

**H. Tertsch: Das Kristallzeichnen auf Grundlage der stereographischen Projektion.** Wien 1935, Julius Springer. 38 Seiten, 34 Textabbildungen.

Das vorliegende Buch setzt sich die Aufgabe, alles das, was die stereographische Projektion hinsichtlich der zeichnerischen Darstellung von Kristallen zu leisten vermag, handlich zusammenzustellen. Zum vollständigen Erreichen dieses Zieles würde allerdings auch eine Anleitung zur Ausführung von Zeichnungen in schiefer (klinographischer) Parallelprojektion am Platze sein, und es hätte sich eine kurze Behandlung dieser Frage schon deswegen rechtfertigen lassen, weil geeignete, auf der stereographischen Projektion beruhende Methoden bereits publiziert sind. Sie zeigen, wie die orthogonale Projektion als ein zweckmäßiger Spezialfall aufzufassen ist, bei dem die Pole der Projektionsebene und der Projektionsrichtung zum »Winkelpunkt« verschmelzen.

Im Rahmen der orthogonalen Projektion ist das Gebotene als eine vorzügliche Darstellung zu bezeichnen, die über das in früheren Werken enthaltene Material wesentlich hinausgeht. Sehr willkommen und hier erstmals in Buchform zusammengefaßt sind die die Zentraldistanzen der Flächen einbegreifenden Konstruktionen. Sie leisten für die Zeichnung von Kristallen mit bekannten Z.D., wie für die Gewinnung der Z.D. aus bestehenden Figuren unentbehrliche Dienste.

Die geschilderten Methoden werden besonders demjenigen zusagen, der das Kristallzeichnen als eine willkommene Gelegenheit auffaßt, konstruktive Feinarbeit zu leisten. Sie bieten durch diese Eigenart einen gewissen Gegensatz zu denjenigen des Ref., der besonders darauf ausging, die Kristallfiguren mit einem Minimum an Konstruktionen und Hilfslinien zu erhalten.

Robert L. Parker.

**M. v. Laue, Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen.** Fünf Vorträge. Berlin, Julius Springer 1935. 46 S., 15 Abb. Preis RM. 3.60.

Die an der Universität Princeton, USA. gehaltene Vortragsreihe gibt einen kurzen Überblick über die Methoden und einige Anwendungsmöglichkeiten der »dynamischen«, für den Idealkristall geltenden Interferenztheorie. Dabei benutzt der Verfasser die von ihm entwickelte Form dieser Theorie, die von der Vorstellung einer kontinuierlichen, räumlich periodischen Erfüllung des Kristalls mit dielektrischer Materie ausgeht, welcher Ansatz von Kohler mit der wellenmechanischen Auffassung des Kristalls in Verbindung gesetzt worden ist. — Der erste Vortrag entwickelt nach einer allgemeinen Einführung kurz die Gedankengänge dieses Anschlusses an die Quantentheorie, die beiden folgenden zuerst die Ansatzmöglichkeiten für dynamisch abgeschlossene Wellenfelder im unendlich ausgedehnten Kristall, danach die Einführung der Kristallberandung und damit Behandlung der praktisch wichtigen Fälle von Reflexion und Durchstrahlung. Im 4. Vortrag folgt die Anwendung auf ein neues Gebiet. Er geht ein auf die neu-



entdeckte Kossel-Vogessche Interferenzerscheinung von im Kristallgitter selbst erzeugten Röntgenstrahlen und zeigt, wie es dem Verfasser gelungen ist, durch eine elegante Anwendung des optischen Reziprozitätssatzes die dynamische Theorie zu einer Deutung dieser Erscheinung heranzuziehen. Zum Schluß werden die Zusammenhänge dieser Interferenzen mit den bei Elektronenbeugungsversuchen auftretenden »Kikuchi-Linien« beleuchtet. — Der Leser wird in dem Büchlein eine nicht sehr ins einzelne gehende, dafür um so lebendigere und fesselndere Einführung in die Gedankengänge und neueren Anwendungen der Interferenztheorie finden. Renninger.

**W. Eitel, Veröffentlichungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem.** Sechster Band, 1934. Friedrich Vieweg AG, Braunschweig.

Dieser interessante Band enthält in erster Linie wichtige Arbeiten aus dem Gebiet der Zementindustrie und der Glasindustrie. Auch die Keramik ist weitgehend berücksichtigt worden. Da die Arbeiten zugleich in Zeitschriften erschienen sind, somit an anderer Stelle referiert werden, sei lediglich auf die Fortsetzung dieser Jahresveröffentlichungen aufmerksam gemacht. Das Institut hat sich, wie aus diesem Band ersichtlich ist, zu einer wichtigen Forschungsstätte der angewandten Mineralogie entwickelt.

Paul Niggli.

**Wolfgang Ostwald, Metastrukturen der Materie.** Akademische Antrittsvorlesung. Sonderausgabe aus den Kolloidbeihften. 16 S. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935.

In der bekannten ansprechenden und leichtverständlichen Form, über die der Autor verfügt, wird über Metastrukturen und ihre Eigenschaften erzählt. Unter Metastrukturen versteht Wo. Ostwald die Zerteilungen der Materie zwischen mikroskopischem Bereich und Atom- bzw. Molekulargröße. Der Vortrag ist reich an naturphilosophischen Bemerkungen.

Paul Niggli.

**Wilhelm Biltz, Raumchemie der festen Stoffe.** Leipzig, Verlag von Leopold Voß, 1934. X und 338 S. mit 54 Abb. in Text und einer Tabellenbeilage.

Das Buch ist für den Mineralogen und Kristallographen eine Fundgrube wichtiger, zu einem großen Teil neuer Daten. Es handelt von der Raumbeanspruchung der Stoffe und der Verminderung der Raumbeanspruchung bei Umsetzungen. Alles wird in erster Linie auf Volumeffekte bezogen. Das gestattet die Herbeiziehung eines ungeheuren Tatsachenmaterials unabhängig von dem momentanen Stand der Kristallstrukturbestimmungen und der Unsicherheit der Atom- und Ionenradienberechnung. Ein Ziel dieser Raumchemie ist es, die Volumina fester Stoffe abzuschätzen, ohne die genaue Kenntnis der Lagerung der Atome zu benötigen. Es wird der Weg eingeschlagen, die Rauminkremente für die verschiedenen Atome, Ionen, Radikale bei verschiedenen Bindungsarten aufzustellen. Verfasser und Referent wissen, daß diese Art der Betrachtung der Stereochemie durch die gleichzeitige Entwicklung der Atom- und Ionenradienlehre etwas in den Hintergrund gedrängt wurde. Um beide Betrachtungsweisen gegeneinander abzuschätzen, wäre es notwendig, ganz objektiv festzustellen, was an Mehrleistung in dem

einen oder anderen Fall resultiert hat, wobei es natürlich nicht darauf ankommt, unter welchem Aspekt ein Begriff zufällig zuerst aufgestellt wurde.

Das Buch von W. Biltz wird überzeugen, daß bereits die Gesamtvolumenverhältnisse ein außerordentlich übersichtliches Bild der Beziehung der Raumbeanspruchung der Stoffe im festen Zustand geben. Sie haben gegenüber der heute üblichen Betonung des Eindimensionalen (Radien, Abstände) den ungeheuren Vorteil, für alle Aggregatzustände anwendbar zu sein und auf ein Material sich stützen zu können, das unvergleichbar viel größer ist als das der experimentellen Kristallstrukturlehre. Es ist außerordentlich sympathisch, daß trotz dieser Vorteile und trotz der vorhandenen Verkenntnis seiner grundlegenden Arbeiten, der Verfasser keineswegs die Wichtigkeit der strukturellen, topochemischen Untersuchungen übersieht. Sie bilden wertvolle Ergänzungen und Erläuterungen; zum Teil vermögen sie auch scheinbare Widersprüche zu beseitigen. Das »Getrennt Marschieren« hat nichts geschadet; nun scheint die Zeit reif zu sein, für die Synthese, den Vergleich und die gegenseitige Hilfeleistung. Auch für diese neue Phase bildet W. Biltzs Buch die unentbehrliche Grundlage. Paul Niggli.

E. Schmid und W. Boas, **Kristallplastizität**. Struktur und Eigenschaften der Materie, Band XVII. Julius Springer, Berlin 1935. X und 373 S. mit 22 Abb.

Die außerordentliche Entwicklung, welche die Lehre von der Kristallplastizität in den letzten 25 Jahren erfahren hat, machte eine monographische Behandlung, die dem Technologen die kristallographischen und physikalischen Grundlagen liefert, wünschenswert. Den Autoren ist es in vorzüglicher Weise gelungen, das offensichtlich vorhandene Bedürfnis zu befriedigen. In dem Buche werden nach einführenden Kapiteln behandelt: Kristall-elastizität, Kristallzüchtung, Orientierungsbestimmung von Kristallen, Geometrie und Theorie des Kristalldeformationsmechanismus, Plastizität und Festigkeit von Metall- und Ionenkristallen, Deutung der Eigenschaften vielkristalliner Werkstücke auf Grund des Verhaltens von Einkristallen. Eingehender als in analogen Darstellungen wird die Geometrie der Translationen und Schiebungen besprochen, und doch scheint es dem Referenten, als ob gerade dieser Teil noch ausgebaut werden könnte. Es wäre sehr interessant, an den Einzelfällen den Vorgang näher zu verfolgen, zu zeigen, wie durch Gleitungen auch neue Modifikationen entstehen können. Die Geometrie der Gleitebenenbereiche wird ja im allgemeinen viel zu wenig beachtet, das schiebungsfähige Gitter wird zu sehr in den Vordergrund gerückt gegenüber den Gitterkomplexdeformationen und den allfälligen Drehungen der Einzelatome.

Die Monographie ist nicht nur eine sehr übersichtliche Zusammenfassung unserer Kenntnisse auf dem Gebiet der Kristallplastizität, durch über 700 Literaturhinweise wird sie zum unentbehrlichen Ratgeber und Führer. Paul Niggli.

# Über die Bestimmungstabellen für Kristalle.

Von A. K. Boldyrew und W. W. Doliwo-Dobrowolsky in Leningrad.

## I. Die Entwicklung der Idee von der Bestimmung der Stoffe nach ihren Kristallformen.

1. Mit Jean Baptiste Romé de l'Isle (2), der das von Nils Stensen (1) gefundene Gesetz der Winkelkonstanz allgemein formuliert hat, beginnt die systematische Untersuchung der Kristalle auf Grund von Winkelmessungen. Im Laufe von 150 Jahren häufte sich eine ungeheure Menge von Beobachtungsmaterial an.

Die letzte Zusammenstellung dieses Materials für Mineralien gab V. Goldschmidt in Heidelberg im Jahre 1897 in seinem Werk »Kristallographische Winkeltabellen« (3). Später veröffentlichte er im Laufe eines Jahrzehnts (1913—1924) in neun Bänden seinen »Atlas der Kristallformen« (4), welcher alle Abbildungen der Mineralkristalle, die zu dieser Zeit in der Literatur erschienen waren, enthält.

Die letzte Zusammenstellung der Kristalle der Nichtmineralien gab P. Groth im Laufe von 13 Jahren (1906—1919) in seinem Werke »Chemische Krystallographie« (5).

2. Dadurch war eine Grundlage für Verallgemeinerungen verschiedener Art gegeben. Zu Beginn dieses Jahrhunderts entwickelte E. S. Fedorow in einer Reihe glanzvoller Werke die geometrische Kristallstrukturlehre und machte den Versuch, den Zusammenhang zwischen der Struktur und der äußeren Form der Kristalle zu finden.

Drei Hauptideen dieses Kreises der Arbeiten Fedorows müssen wir hier erwähnen: 1. die Möglichkeit, die Struktur eines Kristalls nach seiner äußeren Form zu bestimmen; 2. die Klassifikation der Kristalle nach ihrer Struktur und endlich 3. die Bestimmung einer Substanz nach ihren äußeren Kristallformen bei vorhergehender Bestimmung der Struktur dieser Kristalle.

Sie bilden den Hauptkern der riesigen Arbeit, mit der Fedorow seine wissenschaftliche Tätigkeit gekrönt hat. Wir sprechen von seinem unter Mitwirkung von Artemjew, Barker, Orölkín und Sokoloff geschriebenen grundlegenden Werk »Das Kristallreich« (6).

Außer den drei erwähnten Grundzügen dieses Werkes muß noch der folgende vierte erwähnt werden: es sollte zugleich das ganze Material der beschreibenden Kristallographie umfassen und eine neue, vollständige Zusammenstellung des goniometrischen Materials der Kristallographie darstellen, obgleich es zum Gebrauch in dieser Hinsicht weniger geeignet ist als die Zusammenstellungen von V. Goldschmidt und P. Groth.



3. Der Verbreitung der Bestimmung der Kristalle nach Fedorows Methode ist die schwierige Darlegung dieser Methode durch ihren Verfasser hinderlich gewesen. Zur Erleichterung hat A. K. Boldyrew im Jahre 1926 seine Kommentarien zum Werk »Das Krystallreich« (7) veröffentlicht. In dieser Arbeit ist die wichtigste Literatur bis 1926 zu Fedorows »Kristallochemischer Analyse« angeführt.

Später hat N. N. Paduroff ein vollständiges und systematisches Lehrbuch der Kristallochemischen Analyse (8) publiziert und noch eine Reihe Abhandlungen geschrieben, welche mit diesem Lehrbuch eng verbunden sind (9).

4. Als Fedorows Werk erschien, begannen auf Grund der 8 Jahre vorher erfolgten Entdeckung von Laues die eigentlichen Kristallstrukturbestimmungen mittels Röntgenstrahlen. Dadurch waren die ersten beiden Zwecke des Buches fast ganz überholt. Die beiden anderen Hauptideen des Werkes, die Bestimmung und Zusammenstellung der Kristalle, behielten ihre Bedeutung. Es bleibt Fedorows Verdienst, als erster die Notwendigkeit und Möglichkeit einer ganz systematischen Bestimmung einer Substanz nach ihren Kristallformen gezeigt und mit seinen Mitarbeitern die ersten Bestimmungstabellen für Kristalle in Form des »Krystallreichs« gegeben zu haben.

5. Fünf Jahre nach der Veröffentlichung des »Krystallreichs« ist die Arbeit von A. K. Boldyrew unter dem Titel »Prinzipien der neuen Methode für kristallographische Diagnose einer Substanz« (10) erschienen.

Es wird festgestellt, daß die Methode von Fedorow und seinen Mitarbeitern wesentlich nach folgendem Schema aufgebaut ist:



Somit läßt sich beweisen, daß der Diagnose nach Fedorows Methode nicht die Kenntnis der speziellen Struktur, sondern etwas anderes zugrunde liegt. Das ist eine sogenannte eindeutige Aufstellung des Kristalls, das heißt eine eindeutige Symbolisierung der Kristallflächen, was auf Grund von genauen, keine Willkür offen lassenden Regeln ausgeführt wird. Die Gesamtheit der dabei erhaltenen eigentümlichen Konstanten des Kristalls heißt das Komplexsymbol. Damit kann man ohne besondere Schwierigkeiten im »Krystallreich« jede Substanz finden, die wir zu bestimmen suchen, da in diesem Buch alle bekannten Stoffe nach einem strengen System geordnet sind, nämlich nach der Zunahme der sogenannten Hauptzahl des Komplexsymbols.

Die Strukturbestimmung an sich ist, wie A. K. Boldyrew zeigte,



für die Diagnose der Substanz nach der Methode der »Kristallochemischen Analyse« von Fedorow nicht notwendig. Daneben betonte er auch, daß Fedorows Methode nicht die einzig mögliche für die Diagnose der Substanzen nach ihren Kristallformen ist.

Da die Hauptschwierigkeiten der »Kristallochemischen Analyse« in den komplizierten Regeln der Fedorowschen eindeutigen Aufstellung bestehen und A. K. Boldyrew die Idee von der Diagnose der Substanz nach ihren Kristallformen von allem, was zu dieser Diagnose nicht notwendig ist, befreien wollte, wurde von ihm erkannt, daß als einzige absolut unentbehrliche Grundlage solch einer Diagnose nur das empirische Material der Goniometrie der Kristalle und das Gesetz der Winkelkonstanz dienen kann.

Diese einfache Folgerung ist von äußerster Wichtigkeit. Sie erlaubt, das mittlere Glied des oben angeführten dreigliedrigen Schemas der Kristalldiagnose nach Fedorow wegzulassen und dadurch den Gang dieser Diagnose maximal bis zum folgenden Schema zu vereinfachen:

Die Winkelmessung → Die Diagnose der Substanz.

Auf Grund dieses einfachen Schemas sind in der referierten Arbeit die Grundzüge der neuen Bestimmungstabellen für alle Syngonien (außer der polygyrischen oder kubischen) ausgearbeitet worden. Außerdem sind kartenförmige Bestimmungstabellen für die tetragonalen Kristalle zusammengestellt und zum erstenmal geprüft worden. Diese Prüfung ergab folgendes Resultat: Von 13 Kristallen gelang es, 12 zu bestimmen, und die Bestimmung des 13. mißlang nur, weil dieser Stoff (das Mineral Boleit) bei der Zusammenstellung der Tabellen zufällig ausgelassen worden war und in ihnen nicht figurierte.

Diese Arbeit vom Jahre 1925 diente uns auch als Ausgangspunkt für die Bestimmungstabellen in ihrer jetzigen Form. Jedoch mußten wir später mehrere Details der damals ausgearbeiteten Methode wesentlich ändern.

6. Mit der weiteren Zusammenstellung der als Kartothek ausgebildeten Bestimmungstabellen beschäftigten sich A. K. Boldyrew und W. W. Doliwo-Dobrowolsky im Fedorow-Institut in Leningrad und E. E. Flint nebst A. N. Ljamina im Institut für Angewandte Mineralogie in Moskau. In einer der Sitzungen des Kongresses der Mineralogen der USSR. (im Januar 1927) (11) wurde der erste Teil dieser Tabellen (tetragonale Mineralien und Nichtmineralien, hexagonale Mineralien) demonstriert.

In der ausländischen (nichtrussischen) Literatur sind über Boldyrews Arbeit außer einer ganz kurzen Erwähnung im »Neuen Jahr-

buch für Mineralogie« nur kurze Darlegungen der Hauptideen dieser Arbeit von R. Candel Vila (12) in Spanien und von J. H. Haan (18, S. 33—37) in Holland erschienen.

7. Im Jahre 1928 haben V. Goldschmidt in Heidelberg und S. G. Gordon in Philadelphia die Arbeit »Crystallographic Tables for the Determination of Minerals« (13) publiziert.

Dieser entnehmen wir zuerst folgende Tabelle:

Statistische Angaben über die mineralogischen Arten (nach V. Goldschmidt und S. G. Gordon 1928):

	Kristallinische Mineralien				Summe
	Mit kristallographischen Angaben	Ohne kristallographische Angaben	Amorphe Mineralien	Flüssige Mineralien	
Isometrische	132	—	—	—	132
Tetragonale	49	12	—	—	61
Hexagonale	128	22	—	—	150
Orthorhombische	201	76	—	—	277
Monokline	210	54	—	—	264
Trikline	39	12	—	—	51
Formen unbekannt	—	66	—	—	66
Amorphe	—	—	22	—	22
Flüssige	—	—	—	2	2
	759	242	22	2	1025

Hierzu muß man die in den Tabellen von Goldschmidt-Gordon mit Kursivschrift eingeführten 192 zweifelhaften Arten und Abarten hinzufügen.

Diese Bestimmungstabellen sind in 17 Tafeln eingeteilt. In jeder Syngonie sind 1—2 Tafeln für Mineralien mit kristallographischen Angaben und 1 Tafel für die übriggebliebenen vorhanden. Besondere Tafeln enthalten die amorphen und flüssigen Mineralien.

Das Prinzip der Bestimmung der Substanz nach diesen Tabellen besteht darin, daß man zuerst die sogenannten »Polarelemente« des Kristalls zu finden hat. Unter den »Polarelementen« versteht man die Koordinaten des Durchschnittspunkts der Normale zur Fläche (111) mit der Ebene, welche parallel der Projektionsebene im Abstand = 1 von derselben gelegt wird. Als Koordinatenachsen muß man dabei die kristallographischen Achsen nehmen.

Nachdem man die Polarelemente  $p_0$ ,  $q_0$  ( $r_0 = 1$ ) gefunden hat, ist es nicht schwer, den Kristall in den Tabellen, in denen die Mineralien jeder Syngonie nach der Größe eines der Polarelemente geordnet sind, aufzufinden.

Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung der Mineralien mittels dieser Tabellen besteht darin, daß die Verfasser keine Regeln für die Auswahl der Einheitsfläche (111) geben.

8. Fünf Jahre nach der Veröffentlichung der Abhandlung von A. K. Boldyrew erschien die Arbeit von T. V. Barker (14) (eines der Mitarbeiter von E. S. Fedorow beim Zusammenstellen des »Kristallreichs«) unter dem Titel »Systematische Kristallographie: Versuch der Beschreibung, Klassifikation und Identifikation der Kristalle«.

Aus unklaren Gründen Boldyrews Arbeit gar nicht erwähnend, kam Barker zur analogen Schlußfolgerung: Fedorows Methode kann und muß vereinfacht werden.

Allein er ging in seinen Vereinfachungen nicht so weit wie sein Vorgänger und wie es in den jetzt von uns publizierten Bestimmungstabellen geschieht. In dem oben angeführten dreigliedrigen Schema von Fedorow: »Kristallmessung — eindeutige Aufstellung — Diagnose« hat er das mittlere Glied nicht aufgehoben, sondern nur etwas vereinfacht.

Nach T. V. Barker muß der Forscher den Kristall so aufstellen (d. h. die Koordinatenflächen (100), (010), (001) und die Einheitsfläche (111) so wählen), daß alle anwesenden Kristallflächen die einfachsten Indizes erhalten. Wenn nun der Kristall nicht mehr als 13 Flächen (Flächenpaare) besitzt, so können dieselben im günstigsten Falle solche Symbole erhalten, in welchen jeder beliebige Index  $p$  gleich 0 oder gleich  $\pm 1$  ist. Das sind drei Flächen mit den Symbolen des Typus (100), sechs Flächen des Typus (110) und vier Flächen des Typus (111).

Es ist klar, daß dieses Prinzip in der Praxis nicht immer ausführbar ist. Manchmal sind die Kristallflächen so geordnet, daß man die einfachsten Indizes nicht ihnen allen geben kann. Manchmal auch sind mehr Flächen vorhanden und ein Teil von ihnen muß komplizierte Indizes ( $\geq 2$  oder  $\leq -2$ ) erhalten. Doch das ist kein Hindernis für das Verfahren an sich, da das Prinzip der einfachsten Indizes nur eine von den Hauptregeln der eindeutigen Barkerschen Aufstellung ist.

Viel größer ist die Schwierigkeit, die darin besteht, daß das Prinzip der einfachsten Indizes die Eindeutigkeit der Aufstellung nicht sichern kann, was aber für die Kristallbestimmung nach dieser Methode absolut unentbehrlich ist. Darum wird dieses Prinzip, ähnlich wie bei Fedorow, durch eine Reihe von Hilfsregeln ergänzt.

Dieser Umstand erschwert die Zusammenstellung der Bestimmungstabellen und den Gang der Bestimmung. Er spricht jedoch nicht entschieden gegen diese Methode. Man muß anerkennen, daß, dank dem mit Absicht geschehenen Verzicht, die Struktur den äußeren Formen nach zu

bestimmen, die Barkersche Methode doch einfacher ist als die von Fedorow.

Was den Mechanismus der Bestimmung betrifft, unterscheiden sich jedoch beide Methoden wenig voneinander. Wie in der Methode von Fedorow, sucht auch Barker nach der eindeutigen Aufstellung die sogenannten »charakteristischen Winkel«, welche den Kristallkomplex völlig definieren. Im allgemeinen Fall, d. h. für die triklone (agyre) Syngonie, werden von ihm folgende Winkel als charakteristische angenommen (14, S. 19):  $cr(001:101)$ ,  $ra(101):(100)$ ,  $am(100:110)$ ,  $mb(110:010)$ ,  $bq(010:011)$ ,  $qc(011:001)$ . In den Tabellen sind alle Kristalle nach der Größe eines dieser Winkel geordnet, und zwar nach  $am$ .

Der Hauptnachteil der Methode von Barker ist folgender: Zwei Kristalle ein und derselben Substanz können verschiedene Grenzflächen haben. Der Unterschied kann derartig sein, daß bei genauer Befolgung der Regeln von Barker ein und dieselben Flächen dieser zwei Kristalle verschiedene Symbole erhalten können. Die charakteristischen Winkel werden sich dann auch voneinander unterscheiden. Wenn nun diese Substanz in die Bestimmungstabellen nach dem ersten Kristall eingetragen ist, die Bestimmung aber nach dem zweiten ausgeführt wird, so kann sie nicht bestimmt werden.

Dieser Nachteil ist auch der Methode von Fedorow eigen, nur in viel geringerem Grade, da bei Fedorow nicht stets anwesende Flächen eine kleinere Rolle bei der Ableitung des Komplexsymbols spielen als in der Methode nach Barker bei der Auffindung seiner charakteristischen Winkel.

Die Ursache dieses Nachteils liegt im Versuch, eine eindeutige Aufstellung nach den äußeren Kristallformen zu gewinnen, wobei die ganze Gesamtheit der goniometrischen Angaben für den gegebenen Kristall durch einige künstlich fixierte Winkel ersetzt wird.

Deshalb hatten wir uns ja bereits im Jahre 1925 (10) von irgendwelcher eindeutiger Aufstellung losgesagt. T. V. Barker hat diesen Punkt nicht berücksichtigt.

Er hat in seiner »Systematic Crystallographie« die Grundlagen und Hauptdetails seiner Methode dargelegt, aber seine Tabellen nicht ganz zusammengestellt und nicht alle Einzelheiten seiner Methode bis zu Ende ausgearbeitet. Mit Barkers Tod (1931) ist seine Idee jedoch nicht gestorben. Unter den Kristallographen Englands und auch anderer Länder hat sich eine Gruppe Gelehrter gebildet, welche Barkers Methode zu entwickeln fortfährt.



9. Nach den Literaturangaben (15—20) gehören zu dieser Gruppe: drei holländische Kristallographen (Prof. P. Terpstra, Dr. J. H. Haan, V. S. van Werden), vier englische (Prof. G. L. Bowman, Miss M. Porter, P. K. Spiller, M. G. Gey), ein belgischer (G. Mélon) und ein amerikanischer (J. D. G. Donnay). Sie haben eine Reihe sich darauf beziehender Arbeiten publiziert (15—20), welche wir sogleich kurz zusammenfassen werden.

Den Anfang macht Prof. P. Terpstra mit zwei kleinen Abhandlungen (15, 17). In diesen Arbeiten wendet er seine Aufmerksamkeit auf die allgemeinen Fragen der Bestimmungsmethoden der Stoffe nach ihren äußeren Formen. Fedorows Methode kurz darlegend, Boldyrews nur erwähnend, bespricht er eingehend die Barkersche Methode, nach dessen Regeln er einige gemessene Kristalle aufstellt.

Unter der Leitung von Prof. P. Terpstra erschien die Dissertation von J. H. Haan in holländischer Sprache mit kurzer deutscher Zusammenfassung.

Der Verfasser führt zuerst die Arbeit von Frankenheim an (21), welcher der erste war, der eine morphologische Systematik der Kristalle zu geben versucht hat. Dann folgt die Zusammenfassung der schon erwähnten Arbeit von Goldschmidt und Gordon. Darauf beschreibt J. G. Haan das Wesentliche der »Kristallochemischen Analyse« von Fedorow gestützt auf »Das Krystallreich« und andere dazugehörige Arbeiten. Zuletzt kommen die Bestimmungsmethoden, welche Boldyrew und Barker ausgearbeitet haben.

Der Zweck dieser Arbeit von J. H. Haan war die kritische Durchsicht aller vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden, die Auswahl der besten unter ihnen und teilweise die weitere Ausarbeitung dieser Methode. Er entschied sich für Barkers Methode. Fedorows Methode lehnte er wegen ihrer Schwierigkeit im Vergleich mit den zwei übrigen ab. Boldyrews Methode steht seiner Meinung nach der Methode von Barker in zweierlei Hinsicht nach: a) erstens läßt Boldyrew in den Kristallbeschreibungen das vorhandene Chaos unverändert (weil er keine Regeln für die eindeutige Aufstellung gibt, während Barker das macht); b) zweitens ist die erste Methode mühseliger als die zweite; auf Grund von Boldyrews Zahlenangaben hat J. H. Haan berechnet, daß die gesamten Bestimmungstabellen dieses Verfassers für 8000 kristallographisch beschriebene Stoffe 47000 Karten enthalten würden, unter denen man den zu bestimmenden Kristall suchen muß. In der deutschen Zusammenfassung der Arbeit von Haan ist infolge eines Druckfehlers die falsche Zahl 74000 angegeben (18, S. 47). Haan vermutete, daß die Zahl der

Karten oder einzelnen Kristallbeschreibungen bei Barker bedeutend geringer sein werde.

Nachdem er Barkers Methode gewählt hatte, berechnete Haan nach diesem System die charakteristischen Winkel der 900 Kristalle, die im fünften Band der bekannten Zusammenstellung von P. Groth »Chemische Krystallographie« beschrieben sind. Die Resultate dieser Berechnung führt Haan in Form von Tabellen auf 130 Seiten im zweiten Teil seiner Dissertation an. Die Tabellen von Haan sind ähnlich den obenerwähnten Tabellen von Barker zusammengestellt.

Auf Grund aller seiner Untersuchungen kam Haan zum endgültigen Schluß, daß das System von Barker klar und vollendet ist (»duidelijk en volledig«) (18, S. 39). Denselben Schluß hatte schon Prof. P. Terpstra aus allen vorhergehenden von ihm oder unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten (auch die Arbeit von Haan mit einbegriffen) gezogen (17, S. 169).

10. Allein schon in diesen ersten Arbeiten sind einige Fehler der Methode von Barker angemerkt.

a) Schon in einer der ersten Arbeiten von P. Terpstra (17, S. 170) wird auf jenen Umstand hingewiesen, den wir oben bei der Darlegung von Barkers Methode angegeben haben: Zwei (oder mehr) Kristalle ein und derselben Substanz mit verschiedenen Flächenkomplexen können auch bei genauer Befolgung der Regeln von Barker zwei (oder mehr) verschiedene Aufstellungen erhalten. Wenn nun der Kristall nach einer dieser Aufstellungen in die Bestimmungstabellen eingetragen ist und nach einer anderen bestimmt wird, so kann er in den Tabellen nicht gefunden und folglich auch nicht bestimmt werden.

Terpstra gibt auch ein Mittel zur Behebung dieses Nachteils an (17, S. 170): Man muß solchen Kristallen alle Aufstellungen geben, welche aus den verschiedenen beschriebenen Kombinationen ihrer Formen folgen und die Substanz nach allen diesen Aufstellungen in die Bestimmungstabellen eintragen.

Wir fügen hinzu, daß dann jede Kombination, die den in den Tabellen eingetragenen Kombinationen ähnlich ist, zwar nach solchen Tabellen bestimmt werden kann, doch eine Reihe möglicher Kombinationen, welche sich von den eingetragenen entsprechend unterscheiden, wird wie bisher unbestimmbar bleiben.

J. H. Haan meint (18, S. 39—40), daß man Barkers Methode mittels des oben erwähnten Vorschlags von P. Terpstra wesentlich verbessern kann, daß aber die Methode von Fedorow dazu nicht geeignet ist.

Es ist dies aber nicht ganz richtig, weil man auch in die Tabellen

von Fedorow verschiedene Aufstellungen für einen und denselben Stoff einführen könnte.

Der Unterschied wird ohne Zweifel zu Gunsten Fedorows ausfallen, weil nach seinen Regeln die Resultate der eindeutigen Aufstellung von den zufälligen Veränderungen des am Kristall anwesenden Flächenkomplexes weniger abhängig sind, als die Resultate der Aufstellung nach Barker. Deshalb wird auch für jede gegebene Substanz die Anzahl der Aufstellungen, welche in die Bestimmungstabellen eingetragen werden müssen, nach Fedorow bei weitem geringer sein als nach Barkers Methode.

b) Nachher haben J. H. Haan (18, S. 40) und später in besonders deutlicher Form J. D. G. Donnay und J. Mélon (19) darauf hingewiesen, daß die Kristalle verschiedener Glieder der homoeomorphen und sogar isomorphen Reihen häufig voneinander verschiedene Aufstellungen erhalten. Das geschah auch manchmal in der Methode von Fedorow, doch seltener. Dieser Umstand unterstreicht besonders klar das Formale der Barkerschen Aufstellung und ihren Unterschied gegen die Struktur-aufstellung, welche Donnay und Mélon nicht ganz richtig die »morphologische« nennen (19, S. 45). Allein dieser Umstand ist kein Nachteil der Barkerschen Methode als Bestimmungsmethode.

c) Die weiteren Untersuchungen der Kristallographen, welche an Barkers Methode arbeiten (20), haben gezeigt, daß die von Barker gegebenen Regeln der Aufstellung manchmal nicht hinreichend für ihre Eindeutigkeit sind und manchmal einander sogar widersprechen. Das führte notwendig zur Ergänzung dieser Regeln und sogar zu deren Änderung. In der Zusammenkunft im August 1933 in Groningen ist das System der »neuen Hilfsregeln« ausgearbeitet worden, welche die Grundlage der Barkerschen Aufstellung (das Prinzip der einfachsten Indizes) unberührt lassen, seine Ergänzungs- oder Hilfsregeln dagegen verbessern. Wie es scheint, umfassen die nun vorgeschlagenen Aufstellungsregeln alle in der Praxis möglichen Fälle und werden stets eine eindeutige Lösung geben. Vielleicht bedürfen sie in Zukunft nur geringer Veränderungen.

Dabei muß man anerkennen, daß sie natürlich einfacher als Fedorows Regeln sind, doch diese Vereinfachung darf nicht allzu sehr überschätzt werden. Die verbreitete Meinung von der Schwierigkeit der Fedorowschen Methode beruht zum Teil nicht auf der Schwierigkeit der Methode, sondern ist eine Folge der unübersichtlichen Darlegung dieser Methode.

Man kann sagen, daß der Hauptunterschied zwischen den Methoden von Barker und Fedorow im Grundprinzip der Aufstellung und nicht in den Hilfsregeln liegt.



Fedorows Grundprinzip ist der »maximale Wert der Aufstellung«  $W = R/J$  ( $R$  die Summe der Quadrate der retikulären Dichtigkeiten der reellen (am Kristall beobachteten) Flächen,  $J$  die Summe der Quadrate der retikulären Dichtigkeiten jener Flächen, welche wir am Kristall im Fall seiner idealen Entwicklung nach dem Prinzip der maximalen Dichtigkeiten von Bravais finden würden).

Barkers Grundprinzip ist das oben dargelegte Prinzip der einfachsten Indizes. Ohne Zweifel ist das letzte viel einfacher zu verstehen und anzuwenden.

Die Hilfsregeln der Barkerschen Methode haben aber sogar in der letzten Redaktion seiner Nachfolger mit den Hilfsregeln von Fedorow viel gemein.

d) An dieser Stelle muß noch eine in der Arbeit der vier Verfasser gemachte Bemerkung erwähnt werden (20, S. 297): »Es sind Fälle entdeckt worden, in denen die Ausnutzung des gemessenen Winkelwertes zu einer gewissen Lösung geführt habe, während der berechnete Wert desselben Winkels eine andere Aufstellung fordern würde.«

Dieser Nachteil der Methode ist prinzipiell höchst wichtig. Er zeigt, daß es Fälle geben wird, in denen die Schwankungen der Winkelgrößen, die bei der Kristallmessung stets vorkommen können, zum Mißerfolg der Bestimmung führen werden. Es ist schwer zu beurteilen, wie oft solche Fälle in der Praxis vorkommen werden, doch ihr Dasein stellt eine große Gefahr für die Methode dar.

Denselben Nachteil besitzt auch die Methode von Fedorow, und wahrscheinlich wird er jeder Bestimmungsmethode eigen sein, die von der eindeutigen Aufstellung nicht absieht.

Die Arbeit dieser internationalen Gruppe von Kristallographen wird fortgesetzt (siehe unten § 13).

11. Außer der früher erwähnten Arbeit von N. N. Paduroff hat dieser Verfasser eine kleine Abhandlung publiziert (22), in der er das Schema neuer Bestimmungstabellen für Kristalle nach ihren äußeren Formen gibt. Seine Vorschläge bestehen in folgendem:

a) Bei der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen. »..... außer dem Handbuch, in welchem jeder Stoff nur einmal (nur an einer Stelle) beschrieben ist, muß man noch besondere Hilfstabellen (Bestimmungstabellen) haben, in denen das Komplexsymbol der gegebenen Substanz gerade so viel mal angeführt wird, wieviel verschiedene vorläufige Aufstellungen man den Kristallen dieses Stoffes zuschreiben kann« (22, S. 272).

b) Bei der Bestimmung. »Wenn die vorläufige Aufstellung aus-



geführt und das Komplexsymbol aufgeschrieben ist, kann man den Stoff sehr leicht in den speziellen Hilfstabellen finden, in denen alle für den gegebenen Kristall möglichen Komplexsymbole eingeschlossen sind« (22, S. 273).

c) Außerdem schlägt N. N. Paduroff eine neue Variante des Komplexsymbols vor, das heißt eine neue Gesamtheit bestimmender (charakteristischer) Winkel, welche den Komplex der möglichen Flächen völlig definiert.

Er nimmt dazu die Gesamtheit der Winkel, welche von W. W. Doliwo-Dobrowolsky (23, S. 80 und 24, S. 5) auf Grund der Arbeiten von O. M. Anschesles (25) vorgeschlagen wurde. N. N. Paduroff schlägt vor, diese Gesamtheit der Winkel als ein neues Komplexsymbol zu betrachten und es bei der Zusammenstellung der neuen Bestimmungstabellen zu benutzen.

Somit haben wir jetzt folgende Vorschläge für das Komplexsymbol im allgemeinen Fall der agyren (triklinen) Syngonie.

1. Klassische Kristallographie.

$$a:1:c \quad \alpha, \beta, \gamma.$$

2. Fedorow.  $s; \chi; \beta$

$$H; \psi$$

$$\varphi$$

3. Goldschmidt in Heidelberg. Die Konstanten der klassischen Kristallographie und die Winkel  $(010):(110)$ ,  $(010):(100)$  und  $(010):(1\bar{1}0)$ .

4. Barker.  $cr = (001):(101)$ ;  $ra = (101):(100)$ ;  $am = (100):(110)$ ;  $mb = (110):(010)$ ;  $bq = (010):(011)$  und  $qc = (011):(001)$ .

5. Doliwo-Dobrowolsky und Paduroff:

$$\varrho_{111}, \varphi_{111}, \varrho_{101}, \varphi_{101}, \varphi_{100}.$$

Beide oben angeführten Vorschläge von N. N. Paduroff sind von ihm auf drei Seiten (22, S. 272—274) ausgeführt und in eine Arbeit von zusammenfassendem Charakter über die Entwicklung der kristallographischen Methoden der Substanzbestimmung miteingeschlossen. Der Verfasser nennt seine zwei Vorschläge »Paduroffs goniometrische Bestimmungstabellen«, was etwas voreilig ist, da eigentliche Tabellen noch fehlen.

Hinsichtlich Paduroffs ersten Vorschlags kann man sagen, daß er dem Gedanken entspricht, zu welchem auch Barkers Nachfolger gelangt sind: P. Terpstra (17, S. 170), J. H. Haan (18, S. 40) und andere (20, S. 297). »Alle beobachteten (in der Literatur enthaltenen) Flächen-

kombinationen müssen durchgesehen und für jede Kombination muß eine Lösung in die Tabellen eingeführt werden«.

Was Paduroffs Vorschlag hinsichtlich der Ausnutzung des Komplexsymbols von W. W. Doliwo-Dobrowolsky bei der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen betrifft, so finden wir diesen Vorschlag ganz zweckentsprechend. Dieser Symbolkomplex ist unserer Meinung nach der beste unter den fünf bis jetzt vorgeschlagenen. Den anderen Symbolen an Einfachheit nicht nachstehend, wählt dieses Symbol als Kristallkonstanten gerade jene Größen, die im günstigsten Falle unmittelbar mit dem Goniometer gemessen werden können. Das wäre ein wesentlicher Fortschritt im Sinne der Schnelligkeit und der Genauigkeit der Konstantenbestimmung.

Wir bemerken, daß Barkers 6 Konstanten überbestimmt sind (es genügen 5), und daß von ihnen nur 4 im günstigen Falle mit dem Goniometer gemessen werden können.

12. Den ersten Band unserer »Tabellen« (26) (Einleitung und alle hexagyrischen, trigyrischen und tetragyrischen Kristalle umfassend) hatten wir dem Zentralen Geologischen Institut in Leningrad im Januar 1935 überreicht. Danach veröffentlichten J. H. D. Donnay und J. Mélon ihre Bestimmungstabellen für tetragonale Kristalle (27).

Diese Arbeit ist in manchen Beziehungen vortrefflich verfaßt. Sie enthält 84 Seiten und zerfällt in einen allgemeinen Teil (21 S.) und Bestimmungstabellen (63 S.).

Im allgemeinen Teil sind alle zur praktischen Ausnutzung der Tabellen notwendigen Kenntnisse dargelegt. Die Bestimmungstabellen sind ganz bequem und kompakt gebaut. Jedem Kristall sind nur 1—2 Zeilen, sehr selten 3—4 Zeilen überlassen. Dabei werden die Tabellen in folgende 11 Spalten geteilt:

1. Bestimmender Winkel (für die tetragyrische Syngonie ist wie bei uns nur ein einziger solcher Winkel nötig);
2. Name des Stoffes, Literaturangabe, Aufzählung der Symbole aller irgendwann beobachteten Formen (in Barkerscher Aufstellung);
3. Raumgruppe oder Punktgruppe der Symmetrie in Schönfliesscher Bezeichnung;
4. Habitus;
5. Spaltbarkeit;
6. Schmelzpunkt;
7. Dichte;
8. Farbe;
9. Brechungsindizes;
10. optisches Zeichen;
11. Bemerkungen.

Die Bestimmungstabellen von Donnay und Mélon zeichnen sich durch große Vollständigkeit aus; sie umfassen 456 Stoffe — Nichtmineralien (und »künstliche Mineralien«). Ihr Vorteil besteht in mäßigem Umfang und außerordentlich kompaktem Bauplan. In der bedeutenden Mehrzahl der Fälle, besonders wenn die Darstellungsmethoden der Kri-

stalle sich von den in der Literatur beschriebenen nicht unterscheiden, wird die Bestimmung nach diesen Tabellen ohne Zweifel richtig zum Ziele führen. Deshalb ist das Erscheinen dieser Arbeit unserer Meinung nach sehr wichtig. Es ist die beste Form der Ausführung der Barkerschen Methode.

Jetzt wollen wir von unserem Standpunkt aus einige Nachteile auch dieser Tabellen zeigen, in der Hoffnung, daß die Verfasser einige unserer Bemerkungen in ihrer ferneren Arbeit benutzen werden: 1. Die Eigentümlichkeit der Barkerschen Methode — die eindeutige Barkersche Aufstellung der Kristalle — ist in den Bestimmungstabellen von Donnay-Mélon beibehalten. 2. In diesen Bestimmungstabellen fehlen die Mineralien. Nur künstliche, in meßbaren Kristallen dargestellte »Mineralien« sind in die Tabellen aufgenommen. 3. Die Verfasser geben keine chemische Zusammensetzung für die Mehrzahl der Stoffe, indem sie sich mit dem Hinweis auf die »Chemische Krystallographie« Groths begnügen. Diesen wichtigen Mangel kann man leicht beseitigen, ohne etwas in den Prinzipien der Barkerschen Methode zu verändern.

13. Nun haben wir uns die Frage gestellt, ob es nötig sei, unsere Bestimmungstabellen fortzusetzen und ob unsere Methode irgendwelche Vorteile im Vergleich mit Barkers vervollkommenen Methode besitze oder umgekehrt?

Als wir die letzten Arbeiten dieser Gruppe bekamen (P. Terpstra und J. D. G. Donnay waren so liebenswürdig, A. K. Boldyrew diese Arbeiten zu senden), war die Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen für Kristalle mittlerer Syngonien schon beendet. Es wurde an der Zusammenstellung der Ergänzungen nach den letzten Heften der Zeitschriften und an der Zusammenstellung der Register usw. gearbeitet. Nachdem wir die große Arbeit der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen (die 689 tetragyrische, 517 hexagyrische, 638 trigyrische und 27 einachsige Kristalle unbekannter Syngonie enthalten<sup>1)</sup>) zu Ende geführt und die uns gesandten Arbeiten eingehend studiert hatten, haben wir noch einmal die Grundlagen unserer Methode der kristallographischen Diagnose einer Substanz durchgesehen und mit den Prinzipien der vervollkommenen Methode von Barker verglichen. Wir sind zu dem Entschluß gekommen, daß die Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen fortgesetzt werden müsse.

Wir wollen die Motive dieses Entschlusses angeben, wobei wir alle weniger wichtigen Unterschiede zwischen den beiden Methoden beiseite lassen.

1) Diese Zahlen werden natürlich noch während des Druckes etwas vergrößert.

14. Die Hauptgefahr für jede Bestimmungsmethode einer Substanz nach ihren äußeren Kristallformen liegt in der Veränderlichkeit dieser Formen. Gerade diese Veränderlichkeit war und ist der Grund, daß die Methode der Substanzdiagnose bis Fedorow gar nicht entwickelt wurde und auch heute nur verhältnismäßig Wenige für ihre Zweckmäßigkeit und Bedeutung Verständnis haben.

Hieraus folgt, daß die Hauptaufgabe aller Bestimmungstabellen für Kristalle nach den äußeren Formen folgende ist: den ungünstigen Einfluß der oben erwähnten Veränderlichkeit der Formen nach Möglichkeit zu beseitigen. Im Idealfall müssen die Bestimmungstabellen so ausgeführt sein, daß ein unbekannter Kristall nach diesen Tabellen bestimmt werden kann, unabhängig davon, welche der möglichen äußeren Formen an diesem Kristall entwickelt sind.

Bei goniometrischen Untersuchungen und Beschreibungen eines Kristalls gibt der Verfasser zumeist die Winkellage aller Flächen an, die er an den von ihm untersuchten Kristallen beobachtet hat. Was die verschiedenen Kombinationen dieser Flächen angeht, so werden von den Verfassern keineswegs alle Kombinationen erwähnt, sondern nur die charakteristischen oder typischen für eine ganze Gruppe. Darum ist es viel schwerer, an einem nicht sehr flächenarmen, oft und eingehend untersuchten Kristall eine neue Fläche zu entdecken, als eine in der Literatur nicht angeführte Kombination schon bekannter Flächen zu beobachten.

Jetzt wollen wir sehen, in welchen Fällen die Bestimmung eines unbekannten in den Tabellen enthaltenen Kristalls nach unserer Methode unmöglich ist und in welchen Fällen nach der verbesserten Methode von Barker.

Damit die Bestimmung eines unbekannten (in den Tabellen aber enthaltenen) Kristalls nach unserer Methode prinzipiell unmöglich sei, muß der zu untersuchende Kristall nur solche Grenzflächen haben, die bis jetzt an den Kristallen dieses Stoffes nicht beobachtet worden sind, mit anderen Worten, daß keine von den an diesem Kristall schon beobachteten Flächen anwesend sei.

Nun wollen wir den umgekehrten Fall betrachten. Damit die Bestimmung eines unbekannten (in die Bestimmungstabellen aber eingeschlossenen) Kristalls nach der vervollkommenen Methode von Barker nicht ausführbar sei, muß der Kristall eine Flächenkombination besitzen, die bei der Ausführung des Barkerschen Prinzips der einfachsten Indizes (mit allen Hilfsregeln) zu einer anderen Aufstellung führen würde, als jene, die in den Bestimmungstabellen vorhanden sind. Das wird



nicht nur im oben angeführten Falle geschehen, wenn in der gegebenen Flächenkombination alle Flächen für die Kristalle dieses Stoffes neu sind, sondern auch oft dann, wenn nur ein Teil der Flächen neu ist und sogar in dem Falle, wenn alle anwesenden Flächen in der Literatur schon erwähnt wurden, doch hier in neuer Kombination miteinander vorkommen.

Zusammenfassend können wir folgendes sagen: Nach unserer Methode wird die Bestimmung hauptsächlich nach den einzelnen Flächen ausgeführt, nach Barkers Methode — nach den Flächenkombinationen. In unseren Bestimmungstabellen muß jeder Stoff so viel mal an entsprechenden Stellen eingesetzt werden, so viele Formen an seinen Kristallen bekannt sind; in die Bestimmungstabellen von Barker muß jede Substanz so viel mal an entsprechenden Stellen eingesetzt sein, so viele Flächenkombinationen, die verschiedene Barkersche Aufstellung geben, an ihren Kristallen beobachtet sind. Danach ist es klar, daß der ungünstige Einfluß, welchen die Veränderlichkeit der Kombinationen der Kristallflächen mit sich bringt, durch unsere Methode in viel größerem Grade aufgehoben wird als durch die Methode von Barker.

15. Die im Punkt 14 angeführten Gründe sind hinreichend, um zu erklären, warum wir nach den Arbeiten von Barker und seiner Nachfolger die Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen auf Grund unserer Methode fortsetzen. Doch halten wir es für nötig, noch folgendes hinzuzufügen.

Setzen wir den Fall, es sei ein Stoff digyrischer (rhombischer) Sygonie gegeben, an dessen Kristallen 6 schräge Formen und 1, 2 oder 3 Pinakoide, im ganzen also 9 Formen, bekannt sind.

Für solch einen Stoff ist bei der Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen nur eine Beschreibung nötig, und der Stoff muß  $6 \times 3 = 18$  mal in den Schlüssel eingeführt werden, wobei diese letzte Arbeit keine Berechnungen erfordert, sondern rein technisch und gar nicht schwer ist.

Nach der vervollkommenen Methode von Barker jedoch wird man bei der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen alle möglichen Aufstellungen dieser Kristalle durchsehen müssen, die von den Kombinationen ihrer Form abhängen.

Dabei wird man alle drei Pinakoide als gegeben rechnen müssen, unabhängig davon, ob sie an den Kristallen des gegebenen Stoffes konstatiert worden sind oder nicht, weil man ihnen immer, ohne auf ihre Anwesenheit oder Abwesenheit zu achten, die Symbole des Typus (100) zuschreiben muß.

Die übrigen 6 Flächen (nennen wir sie  $d, e, f, g, h, i$ ) können zu einer zu zwei, zu drei, zu vier, zu fünf oder endlich alle 6 zugleich vorhanden sein. Die Zahl der möglichen Kombinationen wird auf folgende Weise berechnet:

I. Zu einer schrägen Fläche:  $d, e, f, g, h, i$  — insgesamt  $C_6^1 = \frac{6}{1} = 6$ .

II. Zu zwei Flächen:  $de, df, dg, dh, di; ef, eg, eh, ei; fg, fh, fi; gh, gi; hi$   
— insgesamt  $C_6^2 = \frac{6 \cdot 5}{1 \cdot 2} = 15$  usw.

Die gesamte Zahl  $N_6$  der möglichen Kombinationen beträgt:

$$N_6 = C_6^1 + C_6^2 + C_6^3 + C_6^4 + C_6^5 + C_6^6 = 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1 = 63.$$

Damit nun die Bestimmungsfähigkeit der Bestimmungstabellen nach der vervollkommenen Methode von Barker für die gegebene Substanz der Bestimmungsfähigkeit unserer Bestimmungstabellen gleich sei, müssen in diesem Beispiel 63 mögliche Flächenkombinationen durchgesehen werden; für jede von diesen Kombinationen muß die verbesserte Barkersche Aufstellung ausgeführt werden (für einige Kombinationen werden 2 oder 3 Varianten möglich sein); dann müssen unter den 63 Aufstellungen alle sich voneinander unterscheidenden ausgesucht, alle Flächensymbole für jede von diesen ausgewählten Aufstellungen berechnet und die charakteristischen Winkel gefunden werden. Zuletzt muß jede dieser verschiedenen Aufstellungen in die Bestimmungstabellen eingetragen werden.

Es ist bekannt, daß die Kristalle der künstlichen Stoffe gewöhnlich arm an bekannten Flächen sind (infolge der unzureichenden Untersuchungen ihrer Kristallisation). Für diese Kristalle ist die Anzahl der Aufstellungen, die durchzusehen sind, nicht besonders groß; doch für die Kristalle der Mineralien ist diese Zahl sehr oft groß; z. B. haben digyrische (rhombische) Mineralien: Cordierit — 15, Topas — 109 bekannte Formen außer den 3 Pinakoiden. Die Zahl der möglichen Kombinationen, welche man dabei durchsehen muß, wird folgende sein:

$$N_{10} = C_{10}^1 + C_{10}^2 + C_{10}^3 + C_{10}^4 + C_{10}^5 + C_{10}^6 + C_{10}^7 + C_{10}^8 + C_{10}^9 + C_{10}^{10} = 1023.$$

$$N_{20} = \sum_{n=1}^{n=20} C_{20}^n = 2^{20} - 1 = 1\,048\,974.$$

$$N_{100} = \sum_{n=1}^{n=100} C_{100}^n = 2^{100} - 1 = 1,268 \times 10^{30}.$$

Ausdruck  $N_n = 2^n - 1$  wurde von Q. Sella aus der Reihe Newtons für  $(1 + 1)^n$  abgeleitet. Wenn wir die offenen Kombinationen, z. B.

zweier Pinakoide, ausschließen wollen, dann müssen wir den Ausdruck  $N_n = (2^n - 1) - \alpha$  verwenden, in welchem die Größe  $\alpha$  von G. Gianotti (28) für verschiedene Symmetriearten bestimmt wurde.

Man kann natürlich bei der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen nach der vervollkommenen Methode von Barker bei der Bearbeitung der Angaben für irgendeinen Kristall ohne weiteres viele Kürzungen der Zahl von Kombinationen, die der Durchsicht unterliegen, ausführen.

Doch wird diese Zahl trotz dieser Vereinfachungen bei flächenreichen Kristallen sehr groß sein.

Daraus folgt, daß die Bemerkung von J. H. Haan über den Umfang unserer Bestimmungstabellen mit ihren 47000 Karten und über die Riesenarbeit, welche die Zusammenstellung solcher Tabellen erfordert, in vollem Maße und vielleicht sogar in höherem Grade für die vollständigen Bestimmungstabellen nach Barkers System gilt.

Man kann dem gegenüber einwenden, daß Kristalle mit 10 oder mehr schrägen Flächen oft nur unter den Mineralien vorkommen, für die eine Methode der goniometrischen Diagnose von geringerer Bedeutung ist als für die Nichtmineralien. Jedoch: 1. die unzureichende Anwendbarkeit dieser Methode für die Mineralien würde sie in gewissem Maße entwerten; 2. die relative Flächenarmut der künstlichen Kristalle hängt ausschließlich von ihrer unzureichenden Untersuchung ab; im Entwicklungs- lauf der Wissenschaft wird sich die Anzahl der bekannten Flächen auch für diese Kristalle vermehren.

Bedeutende Vereinfachungen können wir hier nur mit dem Übergang zu röntgenometrischen Bestimmungstabellen erreichen, die nicht auf der äußeren Form, sondern auf der inneren Struktur begründet sein werden. Diese neue Arbeit haben wir schon begonnen.

16. Außer den in den Punkten 14 und 15 enthaltenen Überlegungen zugunsten unserer Methode im Vergleich mit der Methode von Barker muß noch auf einen nicht unwichtigen Umstand hingewiesen werden.

Wie oben gesagt, blieb Barker bei der Ausarbeitung seiner Methode auf halbem Wege zwischen Fedorows Methode und der unseren stehen. Er sagte sich von der angenäherten Strukturbestimmung los, behielt jedoch die eindeutige Aufstellung bei.

Deswegen liegt auch der Schwierigkeitsgrad der Arbeit nach der Methode von Barker zwischen der von Fedorow und der unsrigen. Jene Aufstellungsregeln, die man bei der Zusammenstellung von Barkers Bestimmungstabellen und bei der Bestimmung des Stoffes mittels dieser Tabellen einhalten muß, sind Zusatzmaterial, welches jedermann, der nach dieser Methode arbeiten will, erlernen muß.

Bei der Zusammenstellung und Benutzung unserer Bestimmungstabellen sind außer elementaren kristallographischen Kenntnissen keine speziellen kristallographischen Verfahren erforderlich. Erstens vermeidet man hiermit einen Teil möglicher Fehler, und zweitens wird dadurch die Aneignung der Methodik der kristallographischen Diagnose erleichtert, was besonders wichtig für Nichtspezialisten in der Kristallographie ist (für die Chemiker, die Mineralogen und andere).

In dieser Hinsicht haben wir noch im Jahre 1924 maximale Vereinfachungen eingeführt.

Alles oben Gesagte hindert uns jedoch nicht, der sehr wertvollen und sinnreichen Arbeit unserer Kollegen, die an der Vervollkommnung und Entwicklung der Methode von Barker arbeiten, mit großem Interesse und Befriedigung zu folgen.

Im weiteren Entwicklungslauf der Kristallographie wird man eine von den vorhandenen Methoden der goniometrischen Kristalldiagnose wählen oder allmählich eine neue ausarbeiten, welche nach Möglichkeit die Vorteile aller früheren Methoden vereinigen und ihre Nachteile vermeiden wird.

## **II. Entwicklung unserer Bestimmungstabellen vom Jahre 1924 und die Prüfung ihrer Anwendbarkeit in der Praxis.**

Im Gange der Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen haben wir eine Reihe von wesentlichen Änderungen in ihrem Bauplane, der im Jahre 1924 entworfen war (10), eingeführt. Diese Änderungen lassen jedoch das Grundprinzip, auf dem unsere Methode damals aufgebaut war, unberührt: den unmittelbaren Übergang von der Kristallmessung zur Substanzbestimmung, die eindeutige Aufstellung vermeidend.

Die wichtigsten dieser Veränderungen sind die folgenden:

1. Um den Umfang des Werkes zu verringern, haben wir uns von der Ausgabe der Bestimmungstabellen in Form von Karten losgesagt und sind zu seiner Veröffentlichung in Form eines Buches übergegangen.

In dieser Form zerfallen unsere Bestimmungstabellen in zwei Teile: A. Die Beschreibung der Kristalle, für jede Syngonie nach dem kristallochemischen System geordnet. Dieser Teil entspricht unseren früheren sogenannten Hauptkarten. B. Der Schlüssel, nach dem die erste Auswahl der Stoffe ausgeführt wird. Er enthält alle bestimmenden Winkel in der Reihenfolge zunehmender Größe, dazu die Benennung jedes Stoffes und den Hinweis auf die Nummer seiner Kristallbeschreibung.

2. Im Anfangsprojekt waren die Kristallbeschreibungen (auf den



Hauptkarten) nach der Größe des ersten bestimmenden Winkels geordnet.

Die Absonderung der Liste aller bestimmenden Winkel in einen besonderen »Schlüssel« gab die Möglichkeit, in jeder Syngonie alle Kristalle der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur nach in ein natürliches System zu ordnen. Die Aufstellung eines solchen Systems halten wir für sehr wichtig. Die Beschreibung unserer Klassifikation würde jedoch zu viel Platz erfordern, und darum können wir sie hier nicht anführen.

3. Wir haben beschlossen, unsere Bestimmungstabellen nach Möglichkeit mit einem Handbuch der beschreibenden Kristallographie zu vereinigen, welches alle Hauptangaben oder sogar alle jene Angaben enthalten wird, die Goldschmidt-Heidelberg für die Mineralien und Groth für die künstlichen Kristalle in ihren grundlegenden Zusammenstellungen gegeben haben; denn wie genau auch die Bestimmung der unbekannten Substanz nach den Bestimmungstabellen ausgeführt ist, bleibt es immer oder fast immer von Nutzen, auch die entsprechende Kristallbeschreibung durchzusehen. Zu diesem Zweck muß man die Beschreibungen bei der Hand haben.

4. Da unsere Bestimmungstabellen auch ein Handbuch vorstellen sollen, haben wir noch folgendes in die Kristallbeschreibungen eingeführt: a) die Abbildungen der Kristalle; b) die Hauptresultate der Röntgenuntersuchung der Kristallstruktur [Elementarzelldimensionen und Raumgruppe (= Symmetrieabart)], welche z. T. dem »Strukturbericht« von Ewald und Hermann (31), z. T. aus Originalabhandlungen entnommen wurden; c) die Angaben über unzureichend untersuchte Kristalle, auch in dem Falle, wenn diese Angaben zur Bestimmung des Stoffes nicht genügen.

Die Abbildungen spielen keine Hauptrolle bei der Bestimmung weder bei Fedorow noch bei uns, noch bei Barker. Doch kann es nützlich sein, sie bei der Hand zu haben. Wir haben dabei in die Zahl der Zeichnungen je einen Vertreter für jeden Trachttypus aufgenommen, wobei die Wahl der Abbildungen teilweise subjektiv war, was aber auf den Gang der Bestimmung nicht wirken kann.

Die röntgenometrischen Angaben hat man bei der Bestimmung auf Grund der äußeren Formen auch fast niemals nötig. Wir führen sie an, 1. weil sie z. T.  $a : 1 : c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und die Symmetrieart (Punktgruppe) des Kristalls präzisieren, 2. z. T. zur Ergänzung des Handbuchmaterials dienen (demselben Zweck dienen, wie die angeführten Angaben, so auch hauptsächlich die entsprechenden Literaturzitate) und zuletzt 3., weil im Falle

des Mangels an goniometrischen Angaben man immerhin die bestimmenden Winkel der möglichen Flächen dieser Kristalle aus röntgenometrischen Daten berechnen und anführen kann.

Mit der Einführung der Angaben über unzureichend untersuchte Kristalle wollten wir aus unseren Bestimmungstabellen eine vollständige Zusammenstellung sämtlicher kristallinischer Stoffe, über die irgendwelche kristallographische Angaben bekannt sind (Winkel, Struktur, optische Konstanten usw.), machen.

Nun ist es schwer zu sagen, in welchem Grade es uns gelungen ist, solch eine Vollständigkeit zu erreichen. Jedenfalls ist unser Handbuch im Vergleich mit den Zusammenstellungen von Goldschmidt, Groth und Fedorow, welche uns als Grundmaterial gedient haben, in bezug auf die Menge der eingeschlossenen Stoffe, bedeutend ergänzt worden. Allein, wie in diesem Sinne, so auch in Hinsicht der Anzahl der für jeden Stoff angeführten Eigenschaften, ist die Zusammenstellung eines vollständigen kristallographischen Handbuchs eine Sache der Zukunft. Auf diese wichtige Aufgabe der Kristallographie hat schon längst V. J. Vernadsky hingewiesen (29, 34), indem er fand, daß diese kolossale Arbeit des XX. Jahrhunderts »nur allmählich durch die kollektiven Bemühungen der Gelehrten und Institute der ganzen Welt ausgeführt werden kann«.

Dreimal wurden die Prüfungen der praktischen Anwendbarkeit unserer Bestimmungstabelle im Laufe der Arbeit ausgeführt.

Die erste Prüfung wurde 1923 nach der Zusammenstellung der ersten Variante der Bestimmungstabellen für tetragyrische Kristalle ausgeführt. Die Details dieser Prüfung sind schon früher beschrieben (10, 332—335) und hier oben erwähnt worden. Hier wollen wir nur darauf hinweisen, daß von 13 der Bestimmung unterworfenen Kristallen (7 Mineralien und 6 Nichtmineralien) 12 bestimmt worden sind. Ein Mineral (Boleit) konnte nicht bestimmt werden, weil es bei der Zusammenstellung der Bestimmungstabellen zufällig ausgelassen worden war.

Die zweite Prüfung ist 1927 ausgeführt worden (11, 66—68). Es wurden die von W. W. Doliwo-Dobrowolsky, E. E. Flint und A. N. Ljamina zusammengestellten Bestimmungstabellen für trigyrische und hexagyrische Kristalle geprüft. Der Bestimmung wurden 23 Kristalle unterworfen. Die goniometrischen Messungen führte W. W. Doliwo-Dobrowolsky aus; dann übergab er die Resultate der Messungen A. K. Boldyrew und A. M. Boldyrewa, welche die Bestimmung nach

den Messungsangaben und stereographischen Projektionen ausführten, ohne die Kristalle gesehen zu haben.

Erfolgreich sind von 23 Kristallen 22 bestimmt worden. Ein Kristall (Glaserit) ist ebenfalls aus zufälligen Gründen nicht bestimmt worden. Die Ursache des Mißerfolgs lag darin, daß die Messung und die Bestimmung von zwei verschiedenen Personen ausgeführt wurde: der Untersucher, welcher diese Kristalle ausgemessen hatte, trug auf dem stereographischen Netz die untergeordneten Flächen mit zu scharfen Zeichen auf; darum schrieb der zweite Untersucher diesen Flächen jene Bedeutung zu, die sie nicht verdient hatten.

Endlich wurde die dritte Prüfung im September 1934 ausgeführt, als die hier zu beschreibende endgültige Variante der Bestimmungstabellen für mittlere Syngonien beendet war. Diese Prüfung, deren Resultate hier zum erstenmal angeführt werden, wollen wir ausführlicher beschreiben.

In diesem Jahre ist die Kristallbestimmung nach unseren Bestimmungstabellen unter Leitung von W. W. Doliwo-Dobrowolsky von den Studenten des 5. Semesters des Berginstituts in Lenigrad erfolgreich ausgeführt worden. In schwierigen Fällen wurde die Kristallmessung und Bestimmung von einigen der Verfasser dieser Bestimmungstabellen ausgeführt: W. W. Doliwo-Dobrowolsky, I. I. Schafronowsky, G. M. Doliwo-Dobrowolskaja und E. F. Ruhnke.

Der Bestimmung sind Kristalle der Mineralien und auch Kristalle der Nicht-mineralien unterworfen worden.

Die Kristalle der Mineralien wurden uns von V. V. Tschernych, dem Oberkustos des Bergmuseums, übergeben, dem wir dafür unseren Dank aussprechen. Diese Kristalle sind ohne Ausnahme (ungefähr 40 an der Zahl) von den Studenten bestimmt worden. Wir führen die Liste der bestimmten Kristalle an.

Kristalle der Mineralien, die 1934 von den Studenten des Berginstituts bestimmt wurden.

(Material aus dem Bergmuseum.)

1. 134/4 Proustit	11. 117/1 Wulfenit	21. 129/22 Phenakit
2. 143/2 Phakolith	12. 118/1 Scheelit	22. 113/11 Boleit
3. 122/5 Idokras	13. 110/4 Rutil	23. 124/1 Skapolith
4. 138/4 Saphir	14. 145/4 Apatit	24. 136/18 Turmalin
5. 147/1 Mimetesit	15. 148/63 Beryll	25. 133/4 Quarz
6. 141/37 Kalzit	16. 148/33 Beryll	26. 133/7 Quarz
7. 120/1 Sokgöblit	17. 112/8 Kassiterit	27. 139/21 Eisenglanz
8. 122/1 Idokras	18. 139/9 Ilmenit	28. 135/1 Pyrrargyrit
9. 140/7 Ilmenit	19. 138/13 Turmalin	29. 129/19 Phenakit
10. 109/6 Anatas	20. 130/1 Dioptas	30. 114/1 Phosgenit
		31. 145/17 Apatit

Manche dieser Mineralien sind zwei (oder mehrere) Male bestimmt worden, da sie in vielen Exemplaren vorlagen.



Die Kristalle der Nichtmineralien haben wir aus verschiedenen chemischen Laboratorien von folgenden Chemikern erhalten: B. A. Muromzew (Chem. Inst. der Akad. d. Wissensch.), A. T. Grigorjew und E. J. Rodé (Chem. Lab. des Leningr. Berginstituts), N. K. Paschenizyn und E. H. Fritzmann (Chem. Labor. der Leningr. Staatsuniversität).

Allen diesen Kollegen sind wir für diese Hilfe sehr dankbar.

Die Erlangung des zur Prüfung notwendigen Materials stand vor allen Dingen eine Schwierigkeit im Wege. Diese Schwierigkeit lag im Vorhandensein der polymorphen Modifikationen. Darum erwies es sich, daß unter den erhaltenen Kristallen eine Menge solcher waren, die zur kubischen oder zu den drei unteren Syngonien gehörten, abgesehen davon, daß die Wahl der Stoffe nach unseren Registern ausgeführt wurde, welche die Namen und chemischen Formeln aller Stoffe mittlerer Syngonien enthielten. Solche Kristalle konnten natürlich zur Bestimmung nicht dienen. Gleichfalls haben wir wie bei der ersten Prüfung im Jahre 1923 jene Stoffe der Bestimmung nicht unterzogen, welche uns in Form sehr feinen Pulvers übergeben wurden, dessen Körnchen keine zur Bestimmung tauglichen Kristalle vorstellten.

Deshalb konnten von den uns überreichten kristallinen Nichtmineralien schließlich nur 7 unserer Bestimmung unterzogen werden.

Ordnungs- nummer	Chemische Formel	Syngonie	Nr. in den Bestimmungstabellen
1	$[CN]_2Hg$	Tetrag.	106
2	$PtCl_4K_2$	„	133
3	$Na_2S \cdot 9H_2O$	„	157
4	$PO_4[NH_4]H_2$	„	282
5	$SO_4K_2$	Pseudohexag.	198
6	$SO_4K_2$	„	198
7	$\{Co[NH_2CH_2CH_2NH_2]_2\}Cl_2 \cdot 3H_2O$	Trig.	543

Alle diese Stoffe wurden erfolgreich bestimmt.

Man muß hinzufügen, daß wir vor der Beendigung der Zusammenstellung unserer Bestimmungstabellen in einer Reihe von Fällen Gelegenheit hatten, die Tabellen in der Praxis anzuwenden. Solche Beispiele wurden schon früher angeführt (41). Wir fügen hier noch zwei Beispiele hinzu.

1. W. I. Vernadsky übergab uns zur Bestimmung weiße Kristalle mit dem Hinweis, daß ihre Entstehung mit der Pflanzenwelt verbunden sei. Diese Kristalle wurden von N. N. Paduroff ausgemessen und dann nach unseren Bestimmungstabellen von uns bestimmt. Sie erwiesen sich als  $PO_4KH_2$  oder  $AsO_4KH_2$ . Ihre oben erwähnte Entstehung in Betracht gezogen, mußte die erste Lösung für endgültig gehalten werden. (Auch wurden diese Kristalle nach Fedorows Tabellen bestimmt.)

2. Von N. S. Kurnakow hatte A. M. Boldyrewa eine Serie der Kristalle komplexer Chloride, die  $Pt$ ,  $Pd$  und  $NH_3$  und  $H_2O$  enthielten, zu kristallographischen Untersuchungen erhalten. Diese Kristalle erwiesen sich als tetragonale, und mittels unserer Bestimmungstabellen haben z. T. A. K. Boldyrew und z. T. A. M. Boldyrewa (30, 170 und 176) ohne besondere Mühe feststellen können, daß ein Teil dieser Kristalle schon bekannten, früher beschriebenen Stoffen angehören [ $PdCl_2$  ·



$2NH_3 (+ H_2O?)$  und  $PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ ], während der andere Teil bisher noch nicht beschrieben war. Diese und jene Kristalle wurden untersucht und von A. M. Boldyrewa in einer ihrer Arbeiten beschrieben.

Hiermit schließen wir die Beschreibung der praktischen Prüfungen unserer Bestimmungstabellen. Wir nehmen an, daß diese Prüfungen völlig hinreichend sind, um zu zeigen, daß unsere Bestimmungstabellen jenem Zweck ganz entsprechen, welchem sie dienen sollen.

### III. Beschreibung unserer Bestimmungstabellen.

1. Vorbemerkungen. Der erste Band unserer Bestimmungstabellen (26) wurde von uns im Januar 1935 dem Zentralen Wissenschaftlichen Institut für Geologie und Schürfung (»ZNIGRI«) eingereicht, und wir hoffen, daß er noch im Laufe dieses Jahres oder im folgenden Jahre veröffentlicht wird.

Dieser erste Band enthält zwei Teile: 1. Einleitung und tetragyrische, 2. trigyrische und hexagyrische Kristalle. Der allgemeine Umfang dieses Bandes beträgt ungefähr 55 Druckbogen mit mehr als 1100 Figuren.

Die Gesamtzahl der dort beschriebenen Kristalle ist gleich 1832. Jetzt arbeiten wir im Fedorow-Institut und in der Mineralogischen Sektion des Zentralen Geologischen Instituts am zweiten Band, welcher die digyrischen (rhombischen) Kristalle enthalten wird.

Der große Umfang der Tabellen verhindert deren schnelle Veröffentlichung. Und deshalb möchten wir den wesentlichen Inhalt unserer Arbeit jetzt einem weiteren Kreis von Fachgenossen mitteilen. Ihre etwaigen kritischen Bemerkungen und Hinweise würden für unsere weitere Arbeit sehr nützlich sein, und wir wären für eine solche Kritik sehr dankbar.

2. Allgemeine Einteilung der Bestimmungstabellen. Die Bestimmungstabellen bestehen aus der Einleitung und den besonderen Tabellen für jede Sygonie. Das Wesentlichste aus der Einleitung ist in dieser Abhandlung gegeben.

Die Bestimmungstabellen für jede Sygonie enthalten:

A. Inhalt der Tabellen; B. Schlüssel für Nichtmineralien; C. Schlüssel für Mineralien; D. Beschreibung der Kristalle der Nichtmineralien; E. Beschreibung der Kristalle der Mineralien; F. Anhang und endlich G, H, I. Register.

3. Einteilung der Kristalle in Mineralien und Nichtmineralien. Der »Schlüssel« ebenso wie die »Beschreibung der Kristalle« sind in zwei Kategorien eingeteilt: in eine solche der Nichtmineralien und eine der Mineralien. Eine solche Einteilung wurde zu dem Zweck eingeführt, uns die Bestimmung in jenen Fällen zu erleichtern, bei welchen im voraus bekannt ist, daß der zu bestimmende Kristall in der Natur gefunden wurde.

Die Mehrzahl der Mineralien ist jedoch auch auf künstliche Weise hergestellt worden. Aus diesem Grunde und ferner, um ein allgemeines und einheitliches Kristallsystem zu erhalten, schlossen wir alle Mineralien ohne Ausnahme in unsere »Beschreibungen der Nichtmineralien« ein. Doch sind die Mineralien nicht in den »Schlüssel« der Nichtmineralien eingeschaltet.

4. Beschreibung der Kristalle der Nichtmineralien. Jeder einzelne Kristallstoff kann entweder zu irgendeiner kristallochemischen Gruppe gehören oder außerhalb solcher Gruppen stehen. Im ersten Fall geht den Beschreibungen der einzelnen Stoffe jeder Gruppe eine kurze Übersicht dieser Gruppe voraus. Im zweiten Fall ist eine solche Übersicht natürlich nicht gegeben. Unter der »kristallochemischen Gruppe« verstehen wir die Gesamtheit aller kristallinen Stoffe, welche gleichzeitig ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Kristallstruktur (oder Morphologie) nach analog sind.

Auf diese Weise umfaßt unsere kristallochemische Gruppe sowohl vollkommen als auch unvollkommen isomorphe Gruppen (32, 293) und ebenso auch z. T. morphotrope Gruppen (32, 292) in P. Groths [doch nicht in V. M. Goldschmidts (in Oslo)] Sinne. Nur bei einer solchen Auffassung der kristallochemischen Gruppen werden alle in kristallochemischer Beziehung verwandten Stoffe miteinander vereinigt, und wir erhalten vom kristallochemischen Standpunkt aus das natürlichste System der kristallisierten Stoffe.

Jeder in unseren Bestimmungstabellen enthaltene Stoff hat seine Nummer. Jede Syngonie hat ihre besondere Numerierung.

Die Übersicht der kristallochemischen Gruppe enthält vor allem die Nummern aller zu ihr gehörenden Stoffe. Nach diesen Nummern kann man sie leicht in den Tabellen der entsprechenden Syngonie finden. Nehmen wir als Beispiel die Gruppen 30—34 und 206—207 in den Beschreibungen der tetragryrischen Nichtmineralien.

### 30—34. Kristallochemische Gruppe — $MN_3$

$M = K, Rb, Cs, Tl.$

		411	221
30. Ammoniumazid	$NH_4N_3$	—	—
31. Kaliumazid	$KN_3$	39° 21'	—
32. Rubidiumazid	$RbN_3$	39 47	—
33. Cäsiumazid	$CsN_3$	—	—
34. Talliumazid	$TlN_3$	39 45	58° 58

Tetragryrisch

Dopp. negativ., st.

G. I. 204, 205

206—207. Kristallochemische Gruppe —  $RO_3Ag$ .

$R = Cl, Br.$		401	211
206. Silberchlorat	$ClO_3Ag$	$43^\circ 11'$	$64^\circ 23'$
207. Silberbromat	$BrO_3Ag$	43 15	64 34
Tetragyrisch planaxial			

Auf die Nummern folgen die Worte: »Kristallochemische Gruppe« und darauf die allgemeine Formel dieser Gruppe.

Hierbei werden die konstant vorhandenen Elemente der Gruppe durch ihre chemischen Symbole bezeichnet, die variierenden Elemente jedoch durch Buchstaben, welche mit keiner der Buchstabenbezeichnungen der chemischen Elemente zusammenfallen.

Nach diesem Titel folgen kurze Angaben über alle Glieder der gegebenen Gruppe. Im linken Teil wird für jeden Stoff seine Ordnungsnummer, Benennung und chemische Formel gegeben; rechts aber stehen die jedem Stoff entsprechenden Poldistanzen der hauptsächlichen (einer, zweier oder dreier) schräger Flächen, d. h. die Winkel  $[001]: \perp(pqz)$ , wo  $(pqz)$  eine schräge Fläche ist, d. h. nicht parallel und nicht senkrecht zu  $[001]$ .

Im rechten Teil mehrerer Beschreibungen sind in Fettdruck die Symbole und die Winkel für die Flächen gegeben, welche bei den Kristallen des gegebenen Stoffes, wenn auch nur einmal, als den Habitus bestimmende beobachtet wurden; gewöhnlich gedruckt sind die Symbole und die Winkel solcher Flächen, welche gewöhnlich genügend groß sind, doch nicht den Habitus der entsprechenden Kristalle bestimmen; in Klammern endlich sind die Winkel der Flächen angegeben, deren Dimensionen stets gering sind.

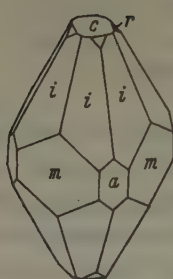
Was die Reihenfolge der Spalten des rechten Teiles der Beschreibung der Gruppe betrifft, so entspricht die am weitesten links befindliche Spalte den Winkeln der für die ganze Gruppe häufigsten Fläche und rechts von ihr stehen die Spalten der Winkel für immer weniger und weniger häufige Flächen.

Unter den oben angeführten Daten folgt die Erwähnung einiger Eigenschaften, welche den Kristallen aller Glieder der Gruppe gemein sind und danach Literaturzitate.

Gehen wir nun zum Aufbau der Kristallbeschreibungen der einzelnen Stoffe über.

Als Beispiel nehmen wir die Beschreibung unter der Nr. 207 aus den tetragyrischen Nichtmineralien.

207. Silberbromat =  $\text{BrO}_3\text{Ag}$ .  
Tetragyrisch planaxial (?) (37 s —  $D_{4h}^{17}$ )



K. G. 206—207

I : 0,9408

$m$ — 110	90
$r$ — 101	$43^\circ 15'$
$a$ — 100	90
$c$ — 001	0
$i$ — 211	64 34
$s$ — (112)	33 37

Fig. 18. Aus Benzol. Fig. 19. Aus Wasser.

Sp (110) unvlk.  $a = 8,59 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,08 \text{ \AA}$ .

$D = 5,2$  Milchweiß.  $N_m = 1,85$  und  $N_g = 1,92$ .

G. II. 89. — E. H. 312.

Wie wir sehen, steht auch hier zuerst die Ordnungsnummer, der Name des Stoffes und seine chemische Formel.

Weiterhin wird die Beschreibung durch einen senkrechten Strich in zwei Teile geteilt: einen linken und einen rechten. Im linken Abschnitt wird in erster Linie die Symmetrieart nach der neuen, durch das Fedorow-Institut ausgearbeiteten Nomenklatur angeführt (33) (32, 330). In der Einleitung zur Bestimmungstabelle wird eine Tabelle zu ihrem Vergleich mit der bekannteren Nomenklatur von Fedorow-Groth angeführt.

Nach der Symmetrieart steht im angeführten Beispiel ein Fragezeichen. Dieses Zeichen wird, wie üblich, im Fall von Zweifeln und Unklarheiten in den angeführten Daten verwendet.

Weiterhin folgt in derselben Zeile die Bezeichnung der Symmetrieabart, d. h. der Raumgruppe der Symmetrie. Diese Bezeichnungen sind sowohl nach Fedorow (34) als auch nach Schönfliess (35) gegeben. Es ist verständlich, daß die Hinweise auf die Raumgruppe der Symmetrie nur für die Stoffe gegeben sind, deren Struktur einem röntgenometrischen Studium unterworfen wurde. Das gegenseitige Verhältnis zwischen den Bezeichnungen von Schönfliess und Fedorow wurde von uns nach den Arbeiten von S. A. Bogomolow (36, S. 8—13 oder 37, S. 169—173) übernommen.

Weiter folgen Zeichnungen der Kristalle für diejenigen Stoffe, für welche man Zeichnungen in der uns zugänglichen Literatur finden konnte.

Nach den Zeichnungen, und falls solche nicht vorhanden sind, unmittelbar nach der Art und Abart der Symmetrie folgt die Beschreibung, welche nach folgendem Plan gegeben wird.



### Kristallographische Eigenschaften.

Habitus. Spaltbarkeit. Zwillinge. Flächenskulptur. Die Größen der kristallographischen Achsen in Ångströmeinheiten (Å) nach den röntgenometrischen Daten. Andere kristallographische Eigenschaften.

### Physikalische Eigenschaften.

Dichte *D*. Härte *H*. Strich. Farbe. Optische Konstanten und andere optische Eigenschaften. Andere besonders charakteristische physikalische Eigenschaften.

### Physikalisch-chemische Eigenschaften.

Schmelzpunkt. Löslichkeit. Hinweise auf polymorphe Modifikationen usw.

Gehen wir nun zum rechten Abschnitt der Beschreibung über. Er beginnt mit einem Hinweis auf diejenige kristallochemische Gruppe, zu welcher der gegebene individuelle Stoff gehört (im angenommenen Beispiel »K. G. 206—207«). Für die Stoffe, welche zu keiner Gruppe gehören, fehlt natürlich dieser Hinweis.

Es folgen das Verhältnis der kristallographischen Achsen und die von ihnen eingeschlossenen Winkel. Für die mittleren Syngonien  $a:c$ , wo  $a$  wie gewöhnlich gleich 1 angenommen ist, für die niedrigen Syngonien aber  $a:b:c$ , wo man  $b$  als Einheit annimmt. Gewöhnlich ist dieses Verhältnis nach goniometrischen Messungen gegeben und entspricht den nachstehend angeführten Winkeln. Nur falls die goniometrischen Daten fehlen und röntgenometrische Untersuchungen vorliegen, wird das Achsenverhältnis an dieser Stelle nach röntgenometrischen Daten angegeben. Im letzten Fall steht in Klammern die Anmerkung: »(Rönt.)«.

Unter dem Achsenverhältnis folgt der für die Bestimmung allerwesentlichste Teil der Beschreibung, und zwar die Aufzählung aller oder der wichtigeren Formen, welche an Kristallen des gegebenen Stoffes beobachtet wurden und der für sie charakteristischen Winkel. Dieser Teil ist für verschiedene Syngonien verschieden. Darum wollen wir hier die Konstruktion dieses Teiles, welchen wir als Flächenwinkelkomplex der Kristalle des gegebenen Stoffes bezeichnen wollen, nur für die mittleren Syngonien (der hexagyrischen, tetragyrischen und trigyrischen) beschreiben, für welche unsere Bestimmungstabellen schon fertig ausgearbeitet sind. Der »Flächenwinkelkomplex« für die niedrigen Syngonien ist in unseren früheren Arbeiten (10) beschrieben worden. Es ist möglich, daß weiterhin der Konstruktionsplan dieser Komplexe im Fortschritt der Arbeit an den Bestimmungstabellen der entsprechenden Syngonien einige Änderungen erleiden wird. Deshalb beabsichtigen wir aus-

fürlichere Beschreibungen solcher Flächenkomplexe für die digyrische (rhombische), monogyrische (monokline) und agyrische (trikline) Syngonie erst bei Herausgabe der entsprechenden Bestimmungstabellen zu geben.

Für die Kristalle der mittleren Syngonien besteht der von uns angeführte Flächenwinkelkomplex aus der vertikalen Liste aller (oder, falls sehr viele vorhanden sind, dann nur der wichtigeren) Formen, welche an Kristallen des gegebenen Stoffes beobachtet wurden. Für jede Form wird folgendes angeführt: 1. ihre Buchstabenbezeichnung, 2. das kristallographische Symbol (in der trigyrischen Syngonie sowohl das dreigliedrige als auch das viergliedrige) und endlich 3. die Poldistanz  $\varrho_{\text{var}}$   $\{= \angle [001]: \perp (pqr)\}$  in Graden und Minuten; die halben Minuten sind durch einen Punkt bezeichnet).

Hier muß man anmerken, daß wir die Bedeutung der Flächen nach ihrer Größe und der Häufigkeit ihres Vorkommens bemessen. Bezüglich der Größe teilen wir die Flächen in 3 Kategorien:

1. Habitusflächen, d. h. den Habitus bestimmende (Fettdruck),
2. Mittlere der Größe nach, meist große, doch niemals als Habitusflächen beobachtete (ihre Symbole sind gewöhnlich gedruckt) und
3. stets kleine (in Klammern).

Die Häufigkeit des Vorkommens haben wir annähernd durch die Anordnung der Flächen gezeigt: die häufigeren sind weiter oben, die weniger häufigen weiter unten gelegen.

Wir wollen anmerken, daß wir uns bemüht haben, die Schätzung sowohl der Größe als auch der Häufigkeit des Vorkommens nach so objektiv wie möglich nach den in der Literatur vorhandenen Zeichnungen und Beschreibungen auszuführen, doch ist es selbstverständlich, daß in dieser Schätzung viel Subjektives und sogar Zufälliges enthalten ist. Dieser Umstand kann jedoch (und auch nicht immer) nur in sehr geringem Maße die Bestimmung erschweren, sie aber nicht verhindern.

Hier ist auf den engen Zusammenhang der hier erwähnten Fragen mit der Anwendung der Methoden der mathematischen Statistik auf Probleme der beschreibenden Kristallographie hinzuweisen. In der letzten Zeit wurden diese Methoden von P. Niggli (38, S. 173—187) (39 u. and.) präzisiert und ausgearbeitet und danach auch von H. Tertsch (40, S. 137 bis 164), R. Parker (41), W. Kleber (42) u. a. weiterentwickelt.

Es ist zu bedauern, daß wir ihre Arbeiten erst dann studiert haben, als die Zusammenstellung des 1. Bandes unserer Bestimmungstabellen bereits beendet war. Ihre Gesichtspunkte und Schlußfolgerungen werden wir bei der Ausarbeitung des 2. Bandes verwerten. Doch sind wir bereits beim 1. Band in den betreffenden Fragen annähernd demselben Wege

gefolgt, wie die genannten Autoren in ihren Arbeiten. In der Auswahl der Zeichnungen (siehe das folgende Kapitel), in der Bestimmung der Formenhäufigkeitswerte und in der Klassifikation der Formen ihrer Größe nach trachteten wir nach möglichst objektiven Resultaten. Die Fragen der »Habituspersistenz«, der »Häufigkeit« der Formen und der Klassifikation der Formen nach ihrer Flächengröße, d. h. gerade diejenigen Fragen, welche in den oben erwähnten Arbeiten betrachtet werden, haben für unsere Bestimmungstabellen große Bedeutung, wenn sie auch, wie schon oben erklärt wurde, für unsere Methode keine Grundfragen sind.

Was die von uns angenommenen Symbole betrifft, so ist zu bemerken, daß wir uns, um überflüssige Berechnungen und Fehler zu vermeiden, an die gewöhnliche Aufstellung der Kristalle gehalten haben (im Gegensatz zu E. S. Fedorow und T. W. Barker). Für die mittleren Syngonien existiert in den Regeln der gewöhnlichen Aufstellung nur eine einzige für uns wichtige Unbestimmtheit, und zwar die Möglichkeit einer verschiedenen Lage der horizontalen Koordinatenachsen. Diese Unbestimmtheit wird durch folgende Regeln beseitigt:

1. Die horizontalen Achsen wählen wir in allen Symmetriearten (außer der trigyrisch-axialen) entweder in den vertikalen Symmetrieflächen oder längs den Digyren ( $G_2$ ), wenn diese oder jene vorhanden sind.

2. Die Symmetrieflächen und  $G_2$  fallen in der trigyrisch-planaxialen und tetragyrroidisch-planalen Symmetrieart nicht zusammen. Im ersten Fall (trigyrisch-planaxial) wählen wir die Koordinatenachsen in den Symmetrieflächen. Hierin folgen wir Goldschmidt, um überflüssige Berechnungen der Symbole zu vermeiden. Im zweiten Fall (tetragyrroidisch-planal) nehmen wir die Koordinatenachsen längs den  $G_2$ , damit das tetragonale Einheitstetraeder als Symbol nicht (101), sondern (111) erhält, analog dem regulären Tetraeder der polygyrischen Syngonie.

3. In der trigyrisch-axialen Symmetrieart wählen wir die horizontalen Koordinatenachsen nicht nach  $G_2$ , sondern nach der Bisektrix zwischen diesen Achsen. Hierin folgen wir ebenfalls Goldschmidt, so daß auf diese Weise bei uns das Symbol  $11\bar{2}1$  wie in der trigyrisch-planaxialen, so auch in der trigyrisch-axialen Symmetrieart ein Rhomboeder darstellt,  $10\bar{1}1$  jedoch in der ersten Symmetrieart eine hexagonale, in der zweiten eine trigonale Dipyramide.

Für die Kristalle, welche bisher noch nicht goniometrisch, sondern nur röntgenometrisch studiert worden waren, hielten wir es für nützlich, in ihrer Beschreibung als Flächenwinkelkomplex zwei schräge Flächen mit den einfachsten Symbolen anzuführen und für jede von ihnen den bestimmenden Winkel  $\varrho$  anzugeben, welchen wir nach dem röntgeno-



metrisch angegebenen Achsenverhältnis  $a:c$  berechnet hatten. Solche Fälle sind durch die Anmerkung »Rönt.« neben dem Symbol bezeichnet.

Natürlich würde es etwas richtiger sein,  $\varrho$  für 2—3 dichteste Netzebenen anzuführen, doch messen wir diesen Winkeln keine wesentliche Rolle bei der Kristalldiagnose nach unserer Methode bei.

Es bleibt uns noch zu erwähnen, daß die Beschreibung der Kristalle eines jeden Stoffes mit Literaturzitaten schließt. Die hier und im Text der Beschreibung gebrauchten Abkürzungen werden durch die Tabelle der Abkürzungen am Schluß der Einleitung erläutert.

5. Eigentümlichkeiten der Beschreibungen der Mineralkristalle. Die Beschreibungen der Mineralkristalle sind im allgemeinen nach dem eben dargelegten Plan konstruiert.

Die erste Eigentümlichkeit, welche man hier hervorheben muß sind die Lücken in der Numerierung der Stoffe. Diese Lücken sind dadurch hervorgerufen, daß wir die Mineralien in das Gesamtsystem der Kristalle eingeschlossen haben, welches vollständig in den Beschreibungen der Nichtmineralien enthalten ist. Auf diese Weise erhält jedes Mineral dort seine Ordnungsnummer und geht darauf mit derselben Nummer in die Beschreibung der Mineralien über.

Das Zweite, was hervorzuheben ist, ist der im allgemeinen größere Formenreichtum der natürlichen Kristalle im Vergleich zu den künstlichen Kristallen. Im Zusammenhang damit steht erstens die größere Menge der Zeichnungen und zweitens die größere Menge der Formen und Winkel in den einzelnen Komplexen.

Fast alle Zeichnungen der Mineralkristalle haben wir dem Fundamentalwerk von V. Goldschmidt (4) entnommen. Deshalb steht in der Mehrzahl der Mineralbeschreibungen, welche Zeichnungen enthalten, unter den letzteren ein Hinweis auf den entsprechenden Band dieser zusammenfassenden Arbeit (z. B. Gdt. V. 25). Einen Teil der Zeichnungen, besonders für die neuen Mineralien, mußten wir nach der periodischen Literatur ergänzen. In V. Goldschmidts »Atlas« waren fast alle zu jener Zeit gedruckten Zeichnungen der Kristalle gesammelt, sogar bisweilen einander sehr ähnliche. Deshalb übersteigt in diesem Atlas die Zahl der Zeichnungen für das einzelne Mineral nicht selten 100 und in einzelnen Fällen sogar 1000. Die Maximalzahl der Zeichnungen besitzt dort Kalzit (2544 + 118, im ganzen 2662). Es war für uns nicht notwendig, alle diese Zeichnungen anzuführen. Bei der kritischen Auswahl trachteten wir alle Kristallzeichnungen jedes Minerals in Gruppen von ungefähr demselben Habitus einzuteilen und nahmen je einen Vertreter einer jeden solchen Gruppe. Durchschnittlich wurden dabei gegen 10% der bei



V. Goldschmidt vorkommenden Zeichnungen ausgelesen. Für die Minerale, welche weniger reich an Zeichnungen waren, wurde dieser Prozentbetrag natürlich erhöht. Für die Nichtmineralien wurden fast immer alle Zeichnungen genommen, welche sich in Groths »Chemischer Krystallographie« oder in den Originalabhandlungen befanden.

Bei der Zusammenstellung des Flächenwinkelkomplexes für die Mineralien nahmen wir in den meisten Fällen alle Formen, welche in V. Goldschmidts Atlas oder in den Originalarbeiten angeführt waren, indem wir nur zuweilen äußerst seltene und zweifelhafte Formen weglassen. Für einige Mineralkristalle jedoch ist die Formenliste so groß, daß wir zu Abkürzungen greifen mußten. Diesen Abkürzungen wurden stets nur die Flächen der letzten (dritten) Kategorie der Größe nach (d. h. stets die kleinen) unterworfen. Selten vorkommende Flächen, wenn sie Habitusflächen oder sogar der Größe nach mittlere waren, ließen wir meist bei der Zusammenstellung des Flächenwinkelkomplexes nicht weg.

Die Menge der beobachteten Formen ist für die Kristalle einiger (verhältnismäßig weniger) Mineralien äußerst groß. Das Maximum haben wir auch wiederum für Kalzit; für diesen sind in V. Goldschmidts Atlas etwa 146 häufige und nicht besonders seltene Formen und 381 äußerst seltene enthalten. Von ihnen sind die ersten 146 in unseren Flächenwinkelkomplex bei der Beschreibung dieses Minerals einbezogen worden.

Es ist zu bemerken, daß das Weglassen der seltenen Flächen kaum auf die Bestimmung einwirken kann; es ist sehr wenig wahrscheinlich, besonders bei an Flächen reichen Kristallen, daß irgendeine von solchen seltenen Formen sowohl als Habitusfläche vorkommen könnte, als auch zudem noch als einzige der schrägen Formen des zu bestimmenden Kristalls auftreten würde.

Meistens werden diese Formen durch vizinale Flächen dargestellt, die neben der reellen, ihnen sehr naheliegenden Hauptfläche existieren oder auch zusammen mit dieser eine einzige »kristallmorphologische Fläche« im Sinne von H. Himmel und W. Kleber (43, S. 62) (44, S. 606) bilden. Also haben diese seltenen Flächen in unserem Fall keine selbständige Bedeutung und ihre Rolle bei der Bestimmung kann nur eine ergänzende sein.

6. Schlüssel für die Nichtmineralien und für die Mineralien. Der Zweck des Schlüssels ist, nach den bestimmenden Winkeln eines unbekannten Kristalls sofort den Kreis der Stoffe einzuengen, zu welchem dieser Kristall gehören kann.

Die Form des Schlüssels wie auch die Form des Flächenwinkel-

komplexes wurde bei uns für verschiedene Syngonien verschiedenartig angelegt.

Aus Gründen, welche für den Flächenwinkelkomplex angeführt wurden, wollen wir uns hier auf die Beschreibung der Form des Schlüssels für die mittleren Syngonien (die hexagyrische, die tetragyrische und die trigyrische) beschränken.

In jeder dieser Syngonien zerfällt der Schlüssel in einen Schlüssel für Nichtmineralien und einen solchen für Mineralien.

Im Gegensatz zu dem, was in den »Beschreibungen der Kristalle« vermerkt war, sind die Mineralien überhaupt nicht in den Schlüssel der Nichtmineralien aufgenommen.

Deswegen muß man bei der Bestimmung eines Kristalls von unbekannter Herkunft oder eines künstlichen Kristalls diese Bestimmung unbedingt nach beiden Schlüsseln ausführen, da der künstliche Kristall einem Stoffe angehören kann, dessen Kristalle in der Natur vorkommen; alle solchen aber sind nur im Schlüssel für Mineralien enthalten.

Bei der Bestimmung eines Kristalls, von welchem a priori bekannt ist, daß er in der Natur gefunden wurde, braucht man jedoch diese Bestimmung ausschließlich nach dem Schlüssel der Mineralien auszuführen, wenn nur kein Verdacht existiert, daß das zu bestimmende Mineral ganz neu oder noch nicht goniometrisch untersucht ist.

Der Anschaulichkeit wegen führen wir hier einen Auszug aus dem Schlüssel für hexagyrische Nichtmineralien an.

Auszüge aus dem Schlüssel für hexagyrische Nichtmineralien.

Pol- distanz der Flächen	Symbol	Wichtig- keits- ordnung der Fläche	Name und chemische Formel der Substanz	Ordnungs- nummer der Substanz in den Kristall- beschreibungen
36 05	4011	I	Fluorenalkohol = $C_6H_4 > CH \cdot OH$	502
36 09	4122	IV	Cerosulfat-Enneahydrat = $[SO_4]_3Ce_2 \cdot 9H_2O$	349
36 34	011	III	Kaliumsulfat = $SO_4K_2$	198
36 44	412	IV	Kaliumsulfat = $SO_4K_2$	198
36 51	011	II	Kaliumthiowolframat = $WS_4K_2$	149
36 51	$\begin{Bmatrix} 2021 \\ 2021 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} VI \\ VII \end{Bmatrix}$	Lithiumnatriumsulfat = $SO_4NaLi$	Trig. 319
36 58.	4011	I	Kaliumborowolframat = $W_{24}B_2O_{80}K_{10} \cdot 36H_2O$	366
37 00	411	I	Kaliumchromithiocyanat-Tetrahydrat = $[NCS]_6CrK_3 \cdot 4H_2O$	326
37 05	4126	III	Hydrogenneodymoerisulfat-Dodeka- hydrat = $[SO_4]_4CeNdH \cdot 12H_2O$	354

Pol- distanz der Flächen	Symbol	Wichtig- keits- ordnung der Fläche	Name und chemische Formel der Substanz	Ordnungs- nummer der Substanz in den Kristall- beschreibungen
37 15	10 $\bar{1}$ 1	I	Kaliumsilicowolframat-Oktokaideka- hydrat = $W_{12}SiO_{40}K_4 \cdot 18 H_2O$	370
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
55 $\frac{1}{2}$	10 $\bar{1}$ 1	Rönt.	Ferroantimonid (I—I) = $FeSb$	84
55 37	10 $\bar{1}$ 1	I	Zinntriäthylsulfat = $SO_4[Sn \cdot 3 C_2H_5]_2$	411
55 37.	11 $\bar{2}$ 1	III	Cerosulfat-Enneahydrat = $[SO_4]_3Ce_2 \cdot 9 H_2O$	349
55 38	10 $\bar{1}$ 2	I	<i>d</i> - u. <i>l</i> -Tri- <i>r</i> -trans-1,2-Diamino-Cy- cloptan-Kobalti-Chlorid = <i>d</i> - u. <i>l</i> - $\{Co[(NH_2)_2C_5H_{10}]_3\}Cl_2 \cdot 3 H_2O$	446
(55 39)	11 0 $\bar{1}$ 1 5	IV	Hexacarbamid-Chromperjodid = $6 CO[NH_2]_2 \cdot CrJ_3 \cdot 3 J_2$	450
55 39	10 $\bar{1}$ 1	I	Trinitrochloroglucin-Monohydrat = $C_6[NO_2]_3[OH]_3 \cdot H_2O$	495
55 $\frac{3}{4}$	10 $\bar{1}$ 1	Rönt.	Nickelstannid = $Ni Sn$	60
55 $\frac{3}{4}$	10 $\bar{1}$ 1	Rönt.	Aurumstannid (1—1) = $Au Sn$	63
55 $\frac{3}{4}$	11 $\bar{2}$ 1	Rönt.	Lithiumjodid-trihydrat = $LiJ \cdot 3 H_2O$	204
55 56	10 $\bar{1}$ 1	I	Natrium- $\frac{3}{2}$ -tantalat-Pentakaiikosi- hydrat = $Ta_5O_{19}Na_3 \cdot 25 H_2O$	325
56 00	10 $\bar{1}$ 1	I	Tetranatriumdikaliumtrimolybdat- Tessarakaidekahydrat = $[MoO_4]_3K_2Na_4 \cdot 14 H_2O$	363
56 01	021	I	Kaliumsulfat = $SO_4K_2$	198
56 01	10 $\bar{1}$ 2	I	<i>d</i> - u. <i>l</i> -Tri- <i>l</i> -trans-1,2-Diamino-Cy- cloptan-Rhodiumchlorid-Tri- hydrat = <i>d</i> - u. <i>l</i> - $\{Rh[(NH_2)_2C_5H_{10}]_3\}Cl_2 \cdot 3 H_2O$	447
56 02	{ 11 $\bar{2}$ 1 11 $\bar{2}$ 1	{ II III }	Natriumtrikaliumchromat = $[CrO_4]_3K_3Na$	Trig. 324
56 11	111	II	Kaliumsulfat = $SO_4K_2$	198
56 13	10 $\bar{1}$ 1	I	Plumbumjodid = $PbJ_2$	Trig. 85
56 $\frac{1}{4}$	11 $\bar{2}$ 1	Rönt.	Tricalciumphosphat-Hydrat = $3 P_2O_5Ca_3 \cdot 2 H_2O$	Anhang 512
56 16	10 $\bar{1}$ 1	I	Didymdithionat-Dodekahydrat = $[S_2O_6]_3Di_2 \cdot 12 H_2O$	356
56 18	021	III	Kaliumthiowolframat = $WS_4K_2$	149
56 31	11 $\bar{2}$ 3	II	Hydrogennedymcerisulfat-Dodeka- hydrat = $[SO_4]_4Ce NdH \cdot 12 H_2O$	354
56 39	10 $\bar{1}$ 1	I	Natriumtellurmonophosphat = $P_2O_5 \cdot 2 TeO_3 \cdot 2 Na_2O \cdot 9 H_2O$	361

Der Schlüssel ist in 5 Spalten eingeteilt.

In der ersten Spalte links befinden sich die bestimmenden Winkel jeder Fläche eines jeden Kristalls, welche in den oben erläuterten »Beschreibungen der Kristalle« gerade in ihren »Flächenwinkelkomplexen« vorhanden sind. Dabei sind alle diese Winkel im Schlüssel einer jeden Syngonie nach zunehmender Größe geordnet, angefangen von  $0^\circ$ , d. h. von der Poldistanz der Pinakoide (es handelt sich nur um mittlere Syngonien) und mit  $90^\circ$ , d. h. mit der Poldistanz der Prismen, schließend.

Dabei muß man erwähnen, daß die Winkel  $0^\circ$  und  $90^\circ$  nur in dem Fall in den Schlüssel aufgenommen werden, wenn die entsprechenden Flächen bei ihren Kristallen Habitusflächen sind:  $0^\circ$  bei den blättrigen oder tafelförmigen und  $90^\circ$  bei den nadel- oder säulenförmigen.

Die Winkel der Habitusflächen sind auch hier in Fettdruck angegeben, der mittleren Flächen im gewöhnlichen Druck und endlich der kleinen Flächen in Klammern.

In der nächsten Spalte stehen die Symbole der entsprechenden Flächen. Für die trigyrischen Syngonien sind sowohl die viergliedrigen als auch die dreigliedrigen Symbole gegeben.

In der dritten Spalte, in welcher die Flächen mit  $\varrho = 0^\circ$  und mit  $\varrho = 90^\circ$  ausgelassen sind, ist für die entsprechende Fläche die Ordnungsnummer in römischer Zahl angegeben, welche die Stelle anweist, die sie im Flächenkomplex der betreffenden Beschreibung des Kristalls einnimmt. Dabei kommen das Pinakoid und die Prismen beim Zählen der Ordnungsnummern nicht in Betracht.

Für die Kristalle, welche nur röntgenometrisch studiert wurden, steht in dieser Rubrik anstatt der römischen Ziffer die Anmerkung »Rönt.«.

Die Ordnungsnummer der Fläche wird zu dem Zweck angeführt, um außer den wahrscheinlichen Dimensionen der Flächen, welche durch den Schriftgrad angegeben werden, auch noch die annähernde Häufigkeit im Vorkommen der gegebenen Fläche zu berechnen.

In der vierten Spalte folgt die Benennung des Stoffes und seine chemische Formel.

In der fünften Spalte endlich ist die Nummer dieses Stoffes gegeben, unter welcher er sich in den Beschreibungen der Kristalle der gegebenen Syngonie befindet und nach welcher man ihn aufsuchen kann.

Wir halten uns hier nicht damit auf, wie man sich dieses Schlüssels bedienen muß. Dies wird in dem nächsten Kapitel erläutert werden, in welchem überhaupt die Bestimmungsmethode der Kristalle nach unseren Bestimmungstabellen besprochen wird.



Wir gehen aber nun zur Erläuterung der »Anhänge« über.

7. Anhänge. Die Anhänge enthalten die Beschreibungen aller derjenigen Stoffe, über welche wir nach Beendigung der Zusammenstellung unserer Tabellen Angaben gesammelt haben. Teils ergänzen diese Anhänge die von uns bemerkten zufälligen Lücken, teils bringen sie Stoffe in die Bestimmungstabellen hinein, welche in der neuesten Literatur beschrieben worden sind, die wir erst in die Hände bekamen, als die Arbeit schon ihre endgültige Form annahm.

In jeder Syngonie gibt es einen besonderen Anhang. Außerdem ist noch am Ende des ersten Bandes ein allgemeiner Anhang zu den Kristallen aller drei mittleren Syngonien gegeben; in diesem sind gerade die Kristalle enthalten, von denen, wenn sie auch schon lange beschrieben worden sind, nur bekannt ist, daß sie zu einer (aber nicht bekannt ist, zu welcher) der mittleren Syngonien gehören (es ist zum Beispiel bekannt, daß sie optisch einachsigt sind).

In den Anhängen zu den drei einzelnen Syngonien sind die Stoffe ohne ein bestimmtes System angeordnet, da ihre Beschreibungen allmählich eingingen. Doch ist in der Beschreibung eines jeden von ihnen sein wahrer Platz im System angegeben. Alle diese Stoffe haben Ordnungsnummern erhalten, welche sich an den letzten Stoff des Grundtextes anschließen. Unter diesen Nummern sind sie auch in die entsprechenden Schlüssel und Register eingeordnet worden. Da die Anordnung der einzelnen Beschreibungen in den Tabellen nicht die Bestimmung nach unserer Methode beeinflusst, können nun alle in diesen drei Anhängen untergebrachten Stoffe ebenso nach unseren Bestimmungstabellen bestimmt werden wie die im Grundtext enthaltenen.

Der letzte allgemeine Anhang zu allen drei Syngonien enthält aber solche Stoffe, welche wegen der unzureichenden Angaben kristallographisch überhaupt nicht bestimmbar sind. Diese Stoffe sind nach unserem kristallochemischen System eingereiht und haben ihre eigene Ordnungsnummerierung und ihre eigenen Register.

8. Register. Die Bestimmungstabellen einer jeden Syngonie enden mit drei Registern:

G. Namenregister der Nichtmineralien.

H. Namenregister der Mineralien.

I. Register nach den chemischen Formeln.

#### IV. Methode der Benutzung der Bestimmungstabellen.

Da die Methode der Benutzung der Bestimmungstabellen für verschiedene Syngonien verschiedenartig ist, geben wir hier nur die

Methode der Benutzung der gegenwärtig schon beendeten Teile der Bestimmungstabellen, d. h. den Gang der Bestimmung der Kristalle mittlerer Syngonien (hexagyrischer, trigyrischer und tetragyrischer).

Der folgerichtige Lauf der Bestimmung eines unbekannten Stoffes an Hand der vorliegenden Kristalle einer der mittleren Syngonien mit Hilfe unserer Bestimmungstabellen besteht in folgendem:

1. Den gegebenen Kristall (oder mehrere Kristalle) von unbekannter Zusammensetzung muß man zuerst auf dem Goniometer messen. Dabei ist es sehr zweckmäßig, ihn so zu justieren, daß die unmittelbare Ablesung der Poldistanzen  $\varrho_{pqr}$  seiner Flächen von der Hauptachse möglich ist.

2. Die Meßresultate muß man in das stereographische Netz eintragen. (Bei sehr einfachen Kombinationen ist das nicht unbedingt notwendig; man kann sich aufs Anschreiben der Werte von  $\varrho_{pqr}$  beschränken.)

3. Dann ist die Syngonie zu bestimmen und alle Flächen sind auf einfache Formen zu verteilen.

4. Die mittleren Werte von  $\varrho$  sind für jede Form einzeln zu bilden und alle erhaltenen mittleren  $\varrho$  nach der Größenordnung der Flächen der entsprechenden Formen anzuordnen. Das Aufsuchen des zu bestimmenden Kristalls in den Bestimmungstabellen beginnt mit dem Heraussuchen jener Kristalle aus dem Schlüssel der entsprechenden Syngonie, welche ihm den Winkeln nach nahe sind.

5. Wenn der zu bestimmende Stoff zweifellos ein Mineral ist, so suchen wir ihn nur im Schlüssel für die Mineralien der entsprechenden Syngonie auf. Wenn aber der zu bestimmende Kristall künstlich hergestellt wurde oder über seine Herkunft nichts bekannt ist, so suchen wir nach ihm sowohl im Schlüssel der Nichtmineralien wie auch im Schlüssel der Mineralien der entsprechenden Syngonie.

6. Das erste Heraussuchen aus dem Schlüssel (oder aus zwei Schlüsseln) geschieht durch Aufsuchen derjenigen Winkel  $\varrho$  in der äußersten linken Spalte des Schlüssels, welche sich vom mittleren gemessenen Winkel  $\varrho$  der schrägen Hauptfläche des zu bestimmenden Kristalls um nicht mehr als  $\pm 30'$  unterscheiden (oder mehr im Falle besonders schlecht ausgebildeter Kristalle; oder weniger im Falle besonders gut ausgebildeter Kristalle bei Stoffen von unzweifelhaft beständiger Zusammensetzung).

7. Bei diesem Heraussuchen achten wir darauf, daß kein Widerspruch besteht zwischen dem Symbol der Fläche jedes aus dem Schlüssel herausgelesenen Stoffes und dem Charakter der Form, nach deren Winkel wir das erste Heraussuchen ausführen. Wenn zum Beispiel für einen tetragyrischen Kristall das Symbol im Schlüssel 101 ist,  $\varrho$  aber, nach wel-

chem die Auslese gemacht wird, einer ditetragonalen Pyramide angehört, so taugt der entsprechende Stoff im Schlüssel nicht und muß beiseite gelassen werden.

8. Wenn am fraglichen Kristall andere schräge Formen existieren, so nehmen wir die zweite derselben und handeln genau ebenso: suchen aus dem Schlüssel nach dieser zweiten Form heraus, wie es oben für die erste beschrieben wurde. Nicht selten zeigt danach ein einfacher Vergleich der beiden nach dem ersten und nach dem zweiten Winkel herausgesuchten Gruppen, daß sie nur einen einzigen gemeinsamen Stoff haben, welcher dann gerade der gesuchte ist, was nun noch auf Grund der ausführlichen Beschreibung dieses Stoffes zu prüfen ist; diese Beschreibung findet man nach seiner Ordnungsnummer, welche sich in der letzten rechten Spalte des Schlüssels befindet.

9. Wenn aus dem Vergleich zweier ausgelesener Gruppen von Stoffen ein unbestimmtes Resultat erhalten wird, so führen wir das Heraussuchen nach dem dritten, vierten usw. Winkel  $\varrho$  aus, wenn sie vorhanden sind, d. h. wenn der zu bestimmende Kristall 3, 4 oder mehr einfache Begrenzungsformen hat. Mittels eines Vergleiches der ausgelesenen Gruppen und der Auffindung eines ihnen gemeinsamen Stoffes wird in den meisten Fällen diese Unbestimmtheit beseitigt, und die Bestimmung muß dann nur nach der Detailbeschreibung geprüft werden.

10. Wenn mittels des Heraussuchens nach mehreren  $\varrho$  doch noch ein unbestimmtes Resultat erhalten wird, oder wenn es nur ein einziges mittleres gemessenes  $\varrho$  gibt (d. h. der Kristall nur eine einzige schräge Form hat), so ist es nötig, sich der Detailbeschreibungen nicht nur zur Prüfung, sondern auch zur Bestimmung selbst zu bedienen. Dann finden wir alle nach dem Schlüssel ausgelesenen Stoffe nach ihren Ordnungsnummern (die letzte rechte Spalte des Schlüssels) in den Kapiteln D und E, d. h. in den Beschreibungen der Nichtmineralien und Mineralien der entsprechenden Syngonie und hier, mittels eines Vergleiches 1. des Flächenwinkelkomplexes, d. h. der Liste der Flächen und Winkel und 2. des Textes der Beschreibungen der kristallmorphologischen, physikalischen (und chemischen) Eigenschaften führen wir die Bestimmung zu Ende, indem wir die nicht passenden Stoffe wegfallen lassen und einen solchen unter ihnen finden, welcher zu dem zu bestimmenden Kristall in jeder Hinsicht paßt.

Die oben dargelegten 10 Punkte erschöpfen den ganzen Bestimmungsgang in den meisten Fällen vollständig. Es bleibt uns nur noch übrig, einige Erläuterungen zu einigen nebensächlichen Fragen hinzuzufügen.



1. Die hexagyrischen und trigyrischen Syngonien können nicht immer nach goniometrischen Messungen voneinander unterschieden werden. Um in dieser Hinsicht die Unbestimmtheit zu beseitigen, konstruierten wir unsere Bestimmungstabellen so, daß man den zu bestimmenden Kristall im Schlüssel der trigyrischen Kristalle suchen muß, wenn er eine scheinbare Trigyre hat, und im Schlüssel der hexagyrischen Kristalle, wenn er eine scheinbare Hexagyre hat. Auf diese Weise stimmt die Verteilung der Kristalle in hexagyrische und trigyrische in unseren Bestimmungstabellen nicht völlig mit der Einteilung in Syngonien überein, sondern ist nach Gyren ausgeführt, d. h. nach Symmetriedrehachsen, welche morphologisch leichter zu erkennen sind. Deshalb ist z. B. das Mineral Benitoit von einer hexagyroidisch-planalen (ditrighonal-dipyramidalen) Symmetrieart bei uns in die trigyrischen Kristalle eingereiht.

Diejenigen trigyrischen Kristalle, welche zuweilen eine trigyrische und zuweilen eine hexagyrische Entwicklung der Formen aufweisen (z. B. Graphit, Quarz, Zinnober), sind in beide Schlüssel eingeordnet worden. Dabei sind in den hexagyrischen Schlüssel nur die Formen dieser Kristalle aufgenommen worden, welche stets oder zuweilen eine hexagyrische Entwicklung besitzen.

Z. B. für Zinnober (Trig. Min. 55) sind alle in der Beschreibung angeführten Winkel in den Schlüssel der trigyrischen Mineralien eingeschlossen; in den Schlüssel der hexagyrischen Mineralien sind jedoch nur die Winkel  $\varrho$  der folgenden Formen eingeschlossen: 1.  $52^{\circ} 54'$  —  $\overline{11}21$  und  $1\overline{1}21$  (+ und — Rhomboeder, welche zusammen eine pseudohexagonale Dipyramide bilden); beide wurden an Zinnoberkristallen beobachtet; 2.  $69^{\circ} 17'$  —  $\overline{2}241$  und  $2\overline{2}41$  (dasselbe).

Alle anderen Formen der Zinnoberkristalle wurden in den hexagyrischen Schlüssel nicht aufgenommen, da ihre Ergänzungsformen, d. h. solche, welche sie zur pseudohexagyrischen Figur ergänzen, an Zinnoberkristallen nicht beobachtet wurden.

Ausführliche Beschreibungen der Kristalle eines jeden Stoffes werden nur einmal angeführt: für diejenigen, welche eine vorherrschend trigyrische Entwicklung der Formen haben, in den trigyrischen Bestimmungstabellen und für die, welche eine vorherrschend hexagyrische Entwicklung der Formen haben, im hexagyrischen Schlüssel. Eine gewisse Willkür einer solchen Verteilung hat gar keinen Einfluß auf den Lauf der Bestimmung; denn im Schlüssel wird entweder einfach die Nummer der Beschreibung gegeben, wenn sie sich in derselben Syngonie wie dieser Schlüssel befindet, oder es wird im Gegenfall außer der Nummer noch auf die Syngonie hingewiesen, in welcher sich diese Beschreibung be-



findet. Z. B. in dem hexagyrischen Schlüssel für die Nichtmineralien (s. S. 352) finden wir für den Winkel  $\varrho = 36^\circ 51'$  den Stoff (Lithiumnatriumsulfat  $= SO_4NaLi$ ), für welches in der äußersten rechten Spalte des Schlüssels »Trig. 319« steht. Das bedeutet, daß man die Beschreibung der Kristalle dieses Stoffes in den trigyrischen Bestimmungstabellen der Mineralien unter Nr. 319 suchen muß.

2. Wenn der zu bestimmende Kristall keine schrägen Formen hat, d. h. eine Kombination des Pinakoids mit einem oder mehreren Prismen darstellt, so kann die Bestimmung in den meisten Fällen nicht ausgeführt werden. Doch kann man immerhin, da alle solchen Kristalle in den Bestimmungstabellen enthalten sind, und da das Pinakoid ( $\varrho = 0^\circ$ ) und die Prismen ( $\varrho = 90^\circ$ ) für den Fall, daß sie Habitusflächen sind, für jeden kristallisierten Stoff in den Schlüssel aufgenommen wurden, versuchen, auch solche Kristalle zu bestimmen. Die Hauptschwierigkeit besteht hierbei darin, daß es sehr viele solche Stoffe mit Habitusflächen, welche sowohl  $\varrho = 0^\circ$  als auch  $\varrho = 90^\circ$  haben, gibt, deshalb engt der Schlüssel beim ersten Heraussuchen die Zahl derjenigen Kristalle verhältnismäßig wenig ein, unter welchen der zu bestimmende Stoff sich befinden kann. Man ist gezwungen, für eine zu große Menge von Kristallarten ihre Beschreibungen durchzusehen. Aus diesem Grunde kann die Bestimmung in solchen Fällen verhältnismäßig selten ausgeführt werden.

3. Wenn im Schlüssel nach dem Symbol der Fläche anstatt der römischen Zahl (d. h. an Stelle der Ordnungsnummer der Fläche) die Anmerkung »Rönt.« steht, so bedeutet das, daß die entsprechenden Kristalle nicht goniometrisch, sondern nur röntgenometrisch studiert worden sind. Solche Kristalle kann man als bisher morphologisch nicht bekannte und folglich durch die goniometrische Methode nicht bestimmbare betrachten. Im Gang der allgemeinen Bestimmung beim Heraussuchen der Stoffe aus dem Schlüssel soll man sie einfach als nicht vorhandene übergehen. Nur in Ausnahmefällen kann ihre Gegenwart im Schlüssel sich für die Bestimmung nützlich erweisen.

4. In dem Falle, wo wir einen Stoff haben, in dessen Beschreibung über dem rechten Teil die Buchstaben K. G. mit Zahlen stehen, z. B. »K. G. 58—62«, d. h. im Falle, wo ein Glied einer gewissen kristallochemischen Gruppe vorliegt, muß man unbedingt die nahe Übereinstimmung der Winkel für verschiedene Glieder solcher Gruppen und die Möglichkeit gemischter Kristalle ins Auge fassen. Deshalb ist es notwendig, bevor man eine endgültige Bestimmung gibt, außer der Beschreibung eines Stoffes, zu den uns unser Schlüssel geführt hat, auch noch die Übersichtsbeschreibung der kristallochemischen Gruppe und die

Beschreibungen der anderen Glieder dieser Gruppe durchzusehen. Die Übersichtsbeschreibung der Gruppe befindet sich stets vor den Beschreibungen der individuellen Stoffe dieser Gruppe, und die Nummern aller Glieder der Gruppe sind, durch Zahlen bezeichnet, welche nach den Buchstaben K. G. stehen.

5. Fettdruck, Normaldruck und Klammern im Schlüssel und im Flächenwinkelkomplex der Beschreibungen, zudem die römischen Zahlen in der (von links gezählt) dritten Spalte des Schlüssels und die Zeichnungen in den Kristallbeschreibungen, alles dies dient nur als Hilfsmittel bei der Bestimmung. Sie können im gewissen Umfang die Bestimmung bestätigen oder aber derselben zum Teil widersprechen. Doch in keinem Fall darf man sie als entscheidende Mittel zur Bestimmung betrachten. Über die Bedeutung der Schriftgrade und der römischen Zahlen und über die Auswahlmethode der Zeichnungen ist schon im vorhergehenden gesprochen worden.

Zum Schluß wollen wir ein Beispiel wirklicher Substanzbestimmung betrachten.

#### Beispiel.

Weiß (farblos) Kristalle, etwa 2—4 mm im Querschnitt. Die Messung zeigte, daß diese Kristalle hexagyrischer Syngonie sehr nahe stehen: die Winkel zwischen den Prismenflächen der Hauptzone geben die Größen:  $59^{\circ} 56'$ ,  $59^{\circ} 51'$  und  $60^{\circ} 13'$ . Die Begrenzungsformen konnte man nach den Winkeln für die Kombinationen eines hexagonalen Prismas mit zwei darüber liegenden hexagonalen Dipyramiden halten. Es fiel jedoch die ungleichmäßige Flächenentwicklung jeder der zwei scheinbaren hexagonalen Dipyramiden auf, was denselben einen digyrischen Habitus verlieh: zwei in einem Meridian gelegene Flächenpaare jeder dieser Dipyramiden zeigten starke Entwicklung und bildeten ein rhombisches Prisma, während die 4 übrigen Flächenpaare, eine rhombische Dipyramide bildend, bedeutend schwächer entwickelt waren und z. T. sogar keine Signale gaben. Die Winkelwerte  $\varrho$  dieser und jener Flächen unterschieden sich merklich voneinander. Und zwar:

1011	$56^{\circ} 03' (\pm 3')$ und $56^{\circ} 12'$
1010	$90^{\circ}$
101p	$36^{\circ} 37' (\pm 1')$ und $36^{\circ} 49'$ .

Da die Winkel  $\varrho$  keine großen Abweichungen voneinander zeigen und die ersten Werte genauer als die zweiten sind, werden wir das Aufsuchen zuerst nach den Winkeln  $56^{\circ} 03'$  und  $36^{\circ} 37'$  ausführen. Später werden wir auch die bemerkten Abweichungen der  $\varrho$ -Werte in Betracht ziehen.

Da die Kristalle aus einem chemischen Laboratorium stammten, mußte man sie (dem Punkt 5 der oben angeführten Instruktion gemäß) sowohl im Schlüssel für hexagyrische Mineralien als auch im Schlüssel für hexagyrische Nichtmineralien suchen. Wir schlagen zuerst den Schlüssel für hexagyrische Nichtmineralien auf (s. S. 352—354) und suchen in demselben nach dem ersten Winkel  $56^{\circ} 03'$  alle Stoffe mit dem Winkel  $\varrho$  von  $55^{\circ} 33'$  bis  $56^{\circ} 33'$  aus, das heißt von Zinntriäthylsulfat bis Hydrogenneodymerisulfat-Dodekahydrat inklusive, im ganzen 49 Stoffe.

Dann suchen wir in demselben Schlüssel nach dem zweiten Winkel ( $36^\circ 37'$ ) alle Stoffe (s. S. 352) mit den Winkeln  $\varrho$  von  $36^\circ 07'$  bis  $37^\circ 07'$  aus, das heißt von Cerosulfat-Enneahydrat bis Hydrogenneodymcerisulfat-Dodekahydrat inklusive, im ganzen 7 Stoffe. Zuerst vergleichen wir einfach beide so herausgesuchten Reihen, indem wir die Nummern der Stoffe aus der letzten Kolonne des Schlüssels aufschreiben. Ebenso verfahren wir auch mit dem Schlüssel für hexagryrische Mineralien und erhalten folgende zwei Tabellen.

Aus dem Schlüssel für Nichtmineralien.		Aus dem Schlüssel für Mineralien.	
$\varrho = 55^\circ 33' - 56^\circ 33' \quad \varrho = 36^\circ 07' - 37^\circ 07'$		$\varrho = 55^\circ 33' - 56^\circ 33' \quad \varrho = 36^\circ 07' - 37^\circ 07'$	
Nummern der Stoffe.		Nummern der Stoffe.	
411		Trig. 260	
349	349	Trig. 405	
446		293	293
450		134	
495		294	
60		309	
63		Trig. 296	
204		296	
325		Trig. 320	Trig. 320
363			
Trig. 324		322	322
198	198	228	
447		87	
198	198	298	
Trig. 85		Trig. 487	
Anh. 512			Trig. 255
356			93
149			Trig. 255
	149		257
	Trig. 349		110
	366		142
	326		Trig. 168
354	354		262
			Trig. 148

Wir haben hier 4 Koinzidenzen von Stoffen für beide Winkel in der ersten Tabelle, und 2 in der zweiten, im ganzen 6 mögliche Lösungen.

Anschaulichkeitshalber ziehen wir alle über diese sechs Stoffe im Schlüssel enthaltenen Angaben aus (obgleich dies in der Praxis bei der Bestimmung nicht unbedingt nötig ist).

55° 37'	1121	III	Cerosulfat-Enneahydrat = $[SO_4]_3Ce_2 \cdot 9H_2O$ . . . . .	349
36 09	1122	IV		
56 01	021	I	Kaliumsulfat = $SO_4K_2$ . . . . .	198
56 11	111	II		
36 34	011	III		
36 44	112	IV		

56 18	021	III	} Kaliumthiowolframat = $WS_4K_2$ . . . . .	149
36 51	044	II		
56 34	4123	II	} Hydrogenneodymerisulfat-Dodekahydrat = $[SO_4]_4CeNdH \cdot 12H_2O$ . . . . .	354
37 05	4126	III		
55 43	4121	II	} Apatit = $3P_2O_5Ca_3 \cdot Ca(F_2, Cl_2, O, [OH]_2 CO_3, SO_4)$ . .	293
36 46	4122	VII		
56 00	$\begin{Bmatrix} 4121 \\ 1121 \end{Bmatrix}$	I	} Glaserit = $[SO_4]_2NaK_3$ , Arkanit = $[SO_4]K_2$ , Aphti- talit = Glaserit + Arkanit . . . . . Trig. 320—322	
36 33	$\begin{Bmatrix} 4122 \\ 1122 \end{Bmatrix}$			

Bei näherer Betrachtung dieser im Schlüssel enthaltenen Angaben sehen wir, daß die Stoffe 349, 149, 354 und 293 den zu bestimmenden Kristallen viel weniger entsprechen als die Stoffe 198 und 320—322. Unter den ersten vier Stoffen und den zu bestimmenden Kristallen ist der Unterschied in dem Winkel  $\varrho$  gleich  $15'—32'$ ; bei den letzten zwei macht er bloß  $2'—4'$  aus. Außerdem haben die ersten vier Stoffe als Ordnungsnummern der Flächen II, III, IV und sogar VII, die zwei letzten aber I und II.

Also wird schon nach den Schlüsseln folgende Bestimmung angedeutet: Glaseritgruppe: Glaserit  $[SO_4]_2NaK_3$  — Arkanit  $[SO_4]K_2$ . Doch darauf kann man sich nicht beschränken, sondern man muß die ausführlichen Beschreibungen aller 6 gefundenen Stoffe durchsehen. Diese Durchsicht ergibt folgende Resultate:

Nr. 349 paßt nicht. 1. Die Kristalle sind von prismatischem Habitus ( $m—40\bar{1}0$  ist fett gedruckt). 2. Die Flächen, die nach ihren  $\varrho$ -Werten den bestimmenden am nächsten liegen, stehen an V. und VI. Stelle, nach dem Prisma, dem Pinakoid und zwei nicht passenden Dipyramiden. 3. Bei den passenden Dipyramiden unterscheiden sich die Winkel  $\varrho$  von den entsprechenden Winkeln des unbekannten Kristalls um  $26'$  und  $28'$ .

Nr. 198 paßt ausgezeichnet. Die Kombination der Formen entspricht völlig; der Unterschied in dem Winkel  $\varrho$  beträgt nur  $2'$  und  $3'$ .

Nr. 149 paßt nicht: 1. Habitus dünnprismatisch; 2. hellorangefarben.

Nr. 354 paßt nicht. 1. Prismatischer Habitus; 2. grün gefärbt; 3. der Unterschied in den Winkeln  $\varrho$  ist  $28'$  und  $32'$ .

Nr. 393 paßt nicht. 1. Die Kombination der Formen entspricht nicht: die Dipyramide mit Winkel  $\varrho = 36^\circ 46'$  steht an 10. Stelle (das Prisma und Pinakoid mitgerechnet); 2. der Unterschied in dem Winkel ist gleich  $49'$  und  $21'$ ; 3. die Härte = 5 (beim unbekannten Kristall ist  $H \approx 3$ ).

Nr. 320—322 paßt. Die Kombination der Formen entspricht völlig, die Winkel unterscheiden sich nur um  $3'$  und  $4'$ .

Durch diese Nebeneinanderstellung werden 2 Stoffe Nr. 198  $SO_4K_2$  und 320—322  $[SO_4]_2NaK_3$  herausgewählt. Die erste Verbindung ist pseudohexagyrisch und gehört zur digyrischen Sygonie, weshalb auch im Schlüssel für jede ihrer Formen 2 Winkel  $\varrho$  angegeben sind (siehe oben den Auszug aus dem Schlüssel). Die zweite Verbindung ist echt trigyrisch, und für alle Flächen ihrer pseudo-hexagonalen Dipyramide sind die Winkel  $\varrho$  gleich.

Die Winkel, die in den Bestimmungstabellen für  $SO_4K_2$  angegeben sind, stimmen mit den gemessenen Winkeln ausgezeichnet überein.



		Winkel $\varrho$
$SO_4K_2$	021 — $56^\circ 04'$ ; 111 — $56^\circ 11'$	011 — $36^\circ 34'$ ; 112 — $36^\circ 44'$
Unbekannter Krist.	1011 — $56^\circ 03'$ ; — $56^\circ 12'$	101 $p$ — $36^\circ 37'$ ; — $36^\circ 49'$

Danach unterliegt es keinem Zweifel, daß der zu bestimmende Stoff  $SO_4K_2$  ist.

Wir beschränken uns hier auf dieses Beispiel. Zahlreiche Bestimmungen, welche wir schon mit Hilfe unserer Tabellen ausgeführt hatten, zeigten, daß manchmal die Bestimmung ausschließlich nach goniometrischen Angaben bis zu Ende geführt werden kann; manchmal jedoch muß man die physikalischen Eigenschaften und die einfachsten chemischen Proben zu Hilfe ziehen.

Der Gebrauch anderer Bestimmungsmethoden als Hilfsmethoden ist natürlich hier ebenso zweckentsprechend, wie bei allen anderen Methoden der Diagnose: der optischen, der physikochemischen, der röntgenometrischen und sogar der chemischen Analyse.

Wir unterstreichen hier noch einmal, daß die hier dargelegte goniometrische Methode auf eine volle Unabhängigkeit von jeder anderen Bestimmungsmethode keinen Anspruch machen kann. Sie soll nur endlich den ihr schon lange gebührenden Platz neben den anderen Methoden der Diagnose von kristallisierten Stoffen erhalten.

### Zusammenfassung.

I. Kapitel. Das Gesetz von N. Steno und Romé de l'Isle, als echte Grundlage der Kristallbestimmung nach äußeren Formen. — Handbücher von P. Groth und V. Goldschmidt (in Heidelberg). — »Das Krystallreich« von E. S. Fedorow und seinen Mitarbeitern und seine Methode. — Unsere ersten Arbeiten auf diesem Gebiet und unsere Methode. — Bestimmungstabellen von V. Goldschmidt und S. G. Gordon. — »Systematic Crystallography« von Th. Barker und seine Methode. — Arbeiten der Nachfolger Barkers. — Vergleich unserer Methode mit der von Barker. — Bestimmungstabellen für tetragonale Kristalle von J. D. H. Donnay und J. Mélon.

II. Kapitel. Grundzüge der neuen jetzt zum Druck vorbereiteten Bestimmungstabellen der tetragyrischen, hexagyrischen und trigyrischen Kristalle, welche nach unserer etwas modifizierten Methode von 15 Verfassern zusammengestellt sind. — Prüfung der praktischen Anwendbarkeit dieser Tabellen.

III. Kapitel. Enthält die ausführliche Beschreibung der Methode der Kristallbestimmung nach unseren Bestimmungstabellen.

Zur Zeit werden die Tabellen für hexagyrische, trigyrische und

tetragyrische Kristalle verfaßt und zum Druck eingereicht. Zur Zeit wird die Zusammenstellung der Tabellen für digyrische (rhombische) Kristalle ausgeführt.

Im wesentlichen bestehen die Tabellen für jede Syngonie aus dem Schlüssel und den Kristallbeschreibungen. Im Schlüssel sind alle Kristalle einer gegebenen Syngonie nach den Poldistanzen ihrer Flächen geordnet. Dabei wurde jeder Stoff so oft in den Schlüssel aufgenommen, wie die Zahl bekannter (mit Ausnahme sehr seltener und dabei stets kleiner) einfacher Formen beträgt. Außer der Poldistanz  $\varrho$  {Winkel zwischen  $[001]$  und  $\perp (pqr)$ } werden im Schlüssel auch Name, chemische Zusammensetzung und Nummer des betreffenden Stoffes angegeben. Nach dieser letzteren kann jeder Stoff im zweiten Teil der Tabellen (in den Kristallbeschreibungen) gesucht werden. Also besteht die Kristallbestimmung aus folgenden Operationen: 1. Kristallmessung; 2. Bestimmung der Syngonie; 3. Bestimmung der Poldistanz  $\varrho$  für jede beobachtete Form; 4. Aufsuchen aller Winkel  $\varrho$  im Schlüssel, die sich von den gemessenen Poldistanzen nicht um mehr als  $30'$  unterscheiden; 5. Aufsuchen der betreffenden Kristallbeschreibungen im zweiten Teil der Tabellen nach den Nummern der den oben erwähnten Winkeln  $\varrho$  entsprechenden Stoffe; 6. endgültige Bestimmung der Kristallsubstanz nach dem Flächenwinkelkomplex und nach den anderen kristallographischen wie auch physikalischen und (wenn nötig) chemischen Eigenschaften, welche in der Kristallbeschreibung gegeben werden.

Alle Kristallbeschreibungen sind nach dem kristallochemischen System geordnet. In diesen Beschreibungen sind auch die Symmetriearten in einer neuen Nomenklatur, die Raumgruppen und Parameter des elementaren Parallelepipeds des betreffenden Kristalls gegeben.

IV. Kapitel. Gebrauchsanweisungen und ein Beispiel der Kristallbestimmung mittels dieser Methode.

Der erste Band der Bestimmungstabellen, der schon fertig ist und in diesem Jahre erscheinen soll, enthält geometrische, physikalische und chemische Daten für 689 tetragyrische, 517 hexagyrische, 638 trigyrische und 27 noch nicht genau untersuchte einachsige Kristallstoffe.

#### Literaturverzeichnis.

1. Stenonis, Nicolai, De solido intra solidium naturaliter contento. Dissertationis Prodomus. 1669.
2. Romé de l'Isle, J. B. L., Cristallographie ou description des formes propres a tous les corps du regne mineral. Dans l'état de Combinaison saline, pierreuse ou métallique. 4 volumes. 1783.
3. Goldschmidt, V., Krystallographische Winkeltabellen. 1897.

4. Goldschmidt, V., Atlas der Krystallformen. 9 Bände. 1913—1923.
5. Groth, P., Chemische Krystallographie. 5 Bände. 1906—1919.
6. Fedorow, E. S., unter Mitwirkung von Artemiew, D., Barker, Th., Orelkin, B., und Sokolow, W. Das Krystallreich. Tabellen zur Krystallochemischen Analyse. Mit Atlas. Записки Росс. Акад. Наук. 1920.
7. Болдырев, А. К., Комментарии к работе Е. С. Федорова, Das Krystallreich. Изд. Акад. Наук 1926.
8. Падуров, Н. Н., Кристаллохимический анализ и методы геометрической кристаллографии 1931, 1—272.
9. Падуров, Н. Н., Федоровская установка кристаллов. — Записки Минер. Общ. LXI. 1932. 1—93.
10. Болдырев, А. К., Принципы нового метода кристаллографического диагноза вещества. Зап. Росс. Минер. Общ. 1925. 53. 251—342. (Mit französischem Résumé.)
11. Болдырев, А. К., В. В. Доливо-Добровольский, О составлении кристаллографического определителя вещества. — Сообщения о научно-технических работах в Республике. 1928, вып. XXIII, Первый Всесоюзн. Съезд Минералогов.
12. Candel Vila, R., Nou determinador cristalogràfic. Ciència. Revista Catalana etc. 1927, Nr. 46, 351.  
— Clasificador cristalogràfic. Conferencias y reseñas científicas d. l. Soc. esp. d. hist. natur. Madrid 1927. II, 4, 220.
13. Goldschmidt, V., and Gordon, S. G., Crystallographic Tables for the determination of Minerals. Philadelphia 1928, 1—70.
14. Barker, T. V., Systematic Crystallography: an essay on crystal description, classification and identification. 1930. 1—115.
15. Terpstra, P., Systematische kristalbeschrijvingen van drie zouten van mercaptomethaantrisulfonzuur. Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 1931, Nr. 3—5, 153—158.
16. Tattje, P. H. E., en Weerden, W. J. van., Natuurwetensch. Tijd. 1931, Nr. 7, 233—238.
17. Terpstra, P., De praktische toepassing van kristallografische metingen voor het identificeeren en het determineeren van scheikundige producten. Natuurwetensch. Tijdschr., 1932, Congres nummer, 168—170.
18. Haan, J. H., Kristallometrische determineeringsmethoden. Proefschrift ter verkrijging van den graad van doctor etc. Groningen 1932. 1—177.
19. Donnay, J. D. H., et Mélon, J., Angles paramétriques de Barker dans une série cristalline homéomorphe. Ann. d. l. Soc. géol. d. Belg. 1933, LVII, No. 3, B 39—B 52.
20. Terpstra, P., Donnay, J. D. H., Mélon, J. and Weerden, W. J. van., Studies on Barker's Determinative Method of Systematic Crystallography. Z. Kristallogr. 87 (1934) 281—305.
21. Frankenheim, M. L., System der Krystalle, ein Versuch. Verh. d. K. Leop. Car. Akad. Band 19 [Cit. nach Haan (14, S. 8)].
22. Падуров, Н. Н., Пути развития кристаллохимического анализа. Зап. Мин. Общ. 1932. LXI. 265—276.

23. Доливо-Добровольский, В. В., Вычисление чисел символа комплекса и их связь с элементами кристалла. Зап. Мин. Общ. LIII, вып. 1. 1924. 79.
24. Доливо-Добровольский, В. В., Вычисление элементов кристалла. Тр. Лен. Общ. Ест. LVIII. 4, 1928, 3—73.
25. Аншелес, О. М., Зависимость между индексами и сферическими координатами граней кристаллов. Тр. Лен. Общ. Ест. IV. 4. 89—127, 1925, и LVI. 4, 334, 1926.
26. Boldyrew, A. K., Doliwo-Dobrowolsky, W. W., Flint, E. E., Schafganowsky, I. I., Anschelies, W. A., Ljamina, A. N., Preobraschensky, G. P., Michejew, W. I., Ruhnke, E. F., Doliwo-Dobrowolskaya, G. M., Aljawdin, W. F., unter Mitwirkung von Boky, G. B., Boldyrewa, A. M., Godlewsky, M. N., Sobolew, W. S., Bestimmungstabellen für Kristalle. Band I. 1935. (Manuskript deutsch und russisch.) Diese Arbeit wird in der Serie „Труды Центрального научно-исследовательского Геолого-разведочного Института“ (ЦНИГРИ) 1936 veröffentlicht werden.
27. Donnay, J. D. H., and Mélon, J., Crystallo-chemical Tables for the determination of tetragonal substances. Studies in Geology No. II. 1935.
28. Giannotti, G., Sul numero di abiti cristallini teoricamente possibili in base ad un numero  $n$  di forme semplici determinate. Atti d. Soc. Toscana d. Sc. Nat. Pisa 1928. Vol. 38, 252—266.
29. Вернадский, В. И., Основы кристаллографии. 1903.
30. Болдырева, А. М., Исследование кристаллов диаминовых и тетрааминовых дихлоридов палладия и платины. Изв. Инст. по изуч. платины. Ак. Наук СССР. 1929. Уп. 170—178.
31. Ewald, P. P., und Hermann, C., Strukturbericht. 1913—1928. 1931.
32. Болдырев, А. К., Кристаллография. 1934.
33. Болдырев, А. К., и Доливо-Добровольский, В. В., Классификация, номенклатура и символика 32 видов симметрии кристаллов. Зап. Горн. Инст. т. Уш. 1934. (Mit deutscher Zusammenfassung.)
34. Федоров, Е. С., Симметрия правильных систем фигур. 1890. Oder Z. Kristallogr. 24 (1895).
35. Schönfliess, A., Kristallsysteme und Kristallstruktur. 2. Aufl. 1923.
36. Богомолов, С. А., Сопоставление обозначений Федорова и Шенфлиса для правильных систем и некоторые замечания по поводу вывода Федорова. Зап. Росс. Мин. Общ. IIX 1930. 1—14. (Mit deutscher Zusammenfassung.)
37. Богомолов, С. А., Вывод правильных систем по методу Федорова Часть I. 1932 и часть II. 1934.
38. Niggli, P., Anwendung der mathematischen Statistik auf Probleme der Mineralogie und Petrologie. Neues Jb. f. Mineral., B.-B. 48 (1923) 167—222.
39. Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie. 1934. (Zit. nach H. Tertsch, s. unten).
40. Tertsch, H., Trachten der Kristalle. 1926. 1—222.
41. Parker, R. L., Die Kristallmorphologie im Lichte neuerer analytischer Untersuchungen. Fortschr. d. Mineral. 15 (1930) 75—142.



42. Kleber, W., und Schroeder, R., Über die morphologischen und strukturellen Verhältnisse des Kuprits. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. B.-B. 69 (A) 1935 364—387.
  43. Himmel, H., und Kleber, W., Ätzversuche an Konkavkörpern. II. Teil. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. B.-B. 70 (A) (1935) 49—64.
  44. Kleber, W., Neuere Fragen zu den Grundlagen der theoretischen Kristallographie. Naturwiss. 85 (1935) 606—608.
- 

Wir halten es für eine sehr angenehme Pflicht, zum Schluß Herrn Prof. P. Niggli unseren herzlichen Dank auszusprechen für seine so lebenswürdige Hilfe bei der zweckmäßigen Kürzung unseres als Sonderausgabe verfaßten Textes und für die sorgfältige Verbesserung der deutschen Übersetzung dieser Abhandlung.

Fedorow Institut (am Berginstitut) und  
Mineralogische Abteilung des Zentralen Geologischen Instituts (ZNIGRI)

Leningrad, 13. November 1935.

Eingegangen den 19. November 1935.

---

## Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxyd-Schichtengittern.

Von W. Lotmar und W. Feitknecht in Bern.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß eine Gruppe von hochbasischen Halogensalzen, nämlich das grüne basische Kobaltbromid  $\text{CoBr}(\text{OH}) \cdot 4\text{Co}(\text{OH})_2$  und Kobaltchlorid  $\text{CoCl}(\text{OH}) \cdot 4\text{Co}(\text{OH})_2$  und das basische Zinkbromid III  $\text{ZnBr}(\text{OH}) \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ , in Schichtengittern kristallisieren, die aus Schichten des reinen Hydroxyds bestehen, wie sie in den entsprechenden Hydroxyden vom C6-Typ ( $\text{CdI}_2$ ) vorliegen. Zwischen diese Schichten sind die Salzmoleküle mehr oder weniger ungeordnet eingelagert. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Kobaltsalze gegenüber dem Hydroxyd eine Verkürzung der  $a$ -Achse um  $0,04 \text{ \AA}$  zeigen, daß sich also die Co-Atome einander um ebensoviel genähert haben. Es wurde vermutet, daß diese Kontraktion der Hydroxydschichten in der  $a$ -Richtung mit der Trennung derselben nach  $c$  zusammenhängt. Die Betrachtung konnte damals nicht auch auf das Zinksalz ausgedehnt werden, da ein verlässlicher  $a$ -Wert des in reinem Zustand nicht existenzfähigen C6-Zinkhydroxyds nicht bekannt war. Von einer als  $\text{C6-Zn}(\text{OH})_2$  angesprochenen und mit  $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$  bezeichneten Verbindung<sup>2)</sup> wurde nämlich später gezeigt, daß sie sehr wahrscheinlich ein hochbasisches Salz darstellt und nur als solches existenzfähig ist<sup>3)</sup>. Dann war aber nach den Ergebnissen von I zu erwarten, daß ihr  $a$ -Wert ebenfalls gegen den des hypothetischen reinen  $\text{C6-Zn}(\text{OH})_2$  verkürzt sei und also nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden durfte.

Um der Erscheinung der erwähnten Kontraktion und deren Ursachen näher nachgehen zu können, war es aber erwünscht, den  $a$ -Wert des  $\text{C6-Zn}(\text{OH})_2$  zu kennen, und wir haben deshalb versucht, ihn aus Mischkristallen von Zinkhydroxyd mit andern Hydroxyden zu extrapolieren.

Ein früherer Versuch, die  $a$ -Achse des im reinen Zustand nicht existenzfähigen  $\text{C6-Zn}(\text{OH})_2$  zu bestimmen, ist von Natta gemacht worden<sup>4)</sup>. Er stellte durch Fällen aus den Salzlösungen Mischkörper von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  mit verschiedenen im C6-Typ kristallisierenden

1) Z. Kristallogr. **91** (1935) 136 und Nachtrag ebenda **92** (1935) 475. Im folgenden als I bezeichnet.

2) Feitknecht, W., Z. Kristallogr. **84** (1932) 173.

3) Derselbe, Helv. chim. Acta **16** (1933) 427.

4) Natta, G., e. Passerini, L., Gazz. chim. Ital. **58** (1928) 597.

Hydroxyden her und bestimmte deren Zelldimensionen. Bei Annahme der Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes erhielt er daraus durch Extrapolation einen  $a$ -Wert von  $3,03 \text{ \AA}$  für das hypothetische Zinkhydroxyd. Bei einer Nachprüfung der Versuche von Natta stellte sich aber heraus, daß einerseits die von ihm angegebenen Zelldimensionen der reinen Nickel- und Kobalhydroxyde nicht mit unseren Messungen übereinstimmten, und daß er andererseits höchstwahrscheinlich gar nicht die von ihm gesuchten Mischkristalle vom C6-Typ in Händen hatte. Wir konnten nämlich feststellen<sup>1)</sup>, daß die Mischkörper von Zn- mit Ni- und Co-Hydroxyd, die man bei der von ihm benutzten Arbeitsweise erhält, eine andersartige Struktur besitzen, und daß sich Zinkhydroxyd überhaupt nur in beschränktem Maße (etwa zu 20 Atomprozent) und bei ganz bestimmter Darstellungsweise in Nickel- und Kobalhydroxyd einbauen läßt. Es gelang aber bei beiden Systemen, echte Mischkristalle vom C6-Typ mit einem Gehalt von 20 Atomprozent  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zu erhalten und daraus einen ungefähren Wert für die  $a$ -Achse von reinem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zu extrapolieren.

Es war zunächst notwendig, die Gitterkonstanten des reinen Nickel- und Kobalhydroxyds zu bestimmen. Die Apparatur war für alle folgenden Aufnahmen die in I beschriebene, für die Nickelaufnahmen wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Werte für  $\text{Co}(\text{OH})_2$  waren schon in I angegeben worden, doch führte das hier angewandte etwas andersartige Auswertungsverfahren zu einer leichten Änderung derselben, die sich aber innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen hält.

Das hier angewandte Verfahren bestand darin, die Werte für  $a$  und  $c$  systematisch solange zu verändern, bis die Übereinstimmung der berechneten  $\sin^2 \theta$  mit den beobachteten möglichst gut war. Dabei wurden nur die Linien mit  $\theta > 35^\circ$  berücksichtigt und auch diese mit steigendem Gewicht bei größeren Winkeln. Der Kameraradius war aus einer entsprechenden Berechnung einer  $\text{NaCl}$ -Aufnahme ermittelt worden. Als Wellenlängen wurden zugrunde gelegt:  $\text{CuK}\alpha = 1,5374 \text{ \AA}$ ,  $\text{FeK}\alpha = 1,9324 \text{ \AA}$ .

Das Ergebnis war:

$$\begin{aligned} \text{Co}(\text{OH})_2: a &= 3,173 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 4,640 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,462 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}(\text{OH})_2: a &= 3,117 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 4,595 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,474 \end{aligned}$$

Die angegebene Genauigkeit möge für  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  durch Tab. I belegt werden, wo die mit obigen Achsenwerten berechneten  $\sin^2 \theta$  den aus der

1) Helv. chim. Acta 18 (1935) 1369. Im folgenden als II zitiert.

Messung erhaltenen gegenübergestellt sind<sup>1)</sup>. Die Übereinstimmung bei den übrigen Aufnahmen war gleich gut.

Tabelle I. Nickelhydroxyd.

Kameradurchmesser  $d = 91,7$  mm.  $CuK\alpha$ -Strahlung, Fadenpräparat.

$2\theta d$ (mm)	( $hkl$ )	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta$ berechnet
110,9	200	0,3228	0,3245
112,6	103	3323	3325
116,5	201	3521	3522
	112		3552
132,1	202	4350	4363
148,8	104	5262	5285
156,5	210	5678	5680
158,1	203	5765	5765
161,9	211	5968	5955
177,5	212	6792	6800
180,0	114	6913	6910
187,8	300	7295	7300
193,6	301	7575	7580
197,0	204	7730	7725
207,8	213	8208	8200

Hiervon ausgehend wurde nun versucht, die Zelldimensionen des  $C6$ -Zinkhydroxyds zu bestimmen. Wie schon erwähnt und in II näher beschrieben, läßt sich  $Zn(OH)_2$  zu 20% in  $Co(OH)_2$  und  $Ni(OH)_2$  einbauen. Wir stellten Aufnahmen dieser zwei Präparate her und erhielten für

$$\begin{aligned}
 (0,8 Ni + 0,2 Zn) (OH)_2: \quad a &= 3,125 \pm 0,002 \text{ \AA} \\
 &c = 4,605 \pm 0,004 \text{ \AA} \\
 (0,8 Co + 0,2 Zn) (OH)_2: \quad a &= 3,176 \pm 0,002 \text{ \AA} \\
 &c = 4,641 \pm 0,004 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Das  $a$  für reines Zinkhydroxyd würde sich bei linearer Extrapolation (Vegardsches Gesetz) aus dem ersten Präparat zu rund 3,16 Å ergeben, aus dem zweiten zu rund 3,19 Å.  $c$  wird in beiden Fällen 4,645 Å. Die schlechte Übereinstimmung der  $a$ -Werte möchten wir nicht auf Meßfehler zurückführen. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Anwendung des Vegardschen Gesetzes hier durchaus nicht erlaubt ist, besonders über einen so großen Bereich. In der Tat haben auch Barth und Lunde<sup>2)</sup> bei

1) Die Ausmessung der Filme erfolgte mit einem hierfür gebauten einfachen Komparator, dessen Vergleichsmaßstab aus einer Millimeterskala auf Zelluloid von Nestler mit Noniusablesung besteht. Die Linien werden unter Fadenkreuz eingestellt (Ätzstriche auf Glas). Die Messungen waren auf 0,1 mm reproduzierbar.

2) Barth, T., und Lunde, G., Z. physik. Chem. 122 (1926) 293.



verschiedenen Mischkristallen der Thallium- und Silberhalogenide die Ungültigkeit dieses Gesetzes festgestellt, und zwar besonders bei den Jodiden, deren Anionen am stärksten polarisierbar sind. Da bei unseren Substanzen zu starker Polarisierbarkeit noch extreme Anisotropie hinzukommt, so ist hier die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes erst recht nicht zu erwarten.

Jedenfalls scheint uns der Wert  $3,16 \text{ \AA}$ , der ja noch unterhalb desjenigen für reines  $\text{Co(OH)}_2$  liegt, zu niedrig, da der  $a$ -Wert des  $\text{Zn(OH)}_2$  nach Ausweis des zweiten Präparates oberhalb desselben liegen sollte. Dagegen halten wir einen Wert von etwa  $3,19 \text{ \AA}$  für plausibel, was im folgenden näher begründet wird.

Wegen der Ungewißheit der Extrapolation läßt sich eine Genauigkeit schwer angeben. Aus demselben Grunde möchten wir auch der Übereinstimmung der extrapolierten  $c$ -Werte keine Bedeutung beimessen.

Eine Aufnahme eines  $\text{Ni-Zn(OH)}_2$ -Mischkristalls mit 10%  $\text{Zn(OH)}_2$ -Gehalt ergab zwar Achsenwerte, welche mit  $a = 3,121$ ,  $c = 4,600 \text{ \AA}$  genau zwischen der 0%- und der 20%-Phase liegen. Wegen des Meßfehlers von  $0,002 \text{ \AA}$  kann daraus aber nicht auf die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes geschlossen werden.

Der gefundene  $a$ -Abstand von  $3,19 \text{ \AA}$  für das hypothetische  $\text{C6-Zn(OH)}_2$  entspricht nun ganz dem Wert, den man nach den Ergebnissen von I erwarten konnte. Wie schon erwähnt, war dort gefunden worden, daß das basische Kobaltbromid gegenüber dem Hydroxyd eine  $a$ -Kontraktion von  $0,04 \text{ \AA}$  zeigt. Für das entsprechende Zinksalz war  $a = 3,145 \text{ \AA}$ , die Kontraktion gegen das  $\text{C6-Hydroxyd}$  beträgt also  $0,045 \text{ \AA}$ .

Auf Grund der gewonnenen Daten läßt sich nun aussprechen, daß die Kontraktion der Hydroxydschichten in der  $a$ -Richtung offenbar mit wachsendem Schichtabstand und vor allem mit schlechter werdender Gitterordnung zunimmt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	$a \text{ (\AA)}$	Schicht- abstand ( $\text{\AA}$ )	
C6-Zinkhydroxyd	3,19	4,65	extrapoliert
Basisches Zinkchlorid <sup>1)</sup>	3,17	7,87	gut kristallisiert (makroskopische Kristalle)
Basisches Zinkbromid III	3,145	8,27	schlecht kristallisiert
$\alpha$ -Zinkhydroxyd	3,11 <sup>2)</sup>	inkonstant	nur ( $hk0$ )-Reflexe; hoch- basisches Salz.

1) Angaben nach I. Werte von  $3,16$ — $3,17 \text{ \AA}$  werden auch bei anderen gut kristallisierenden basischen Salzen beobachtet, nämlich beim Bromid I, Nitrat und Sulfat (Neuermessung älterer Aufnahmen).

2) Dieser Wert wurde durch Ausmessen einer neuen Aufnahme in geeichter Kamera von  $57,3 \text{ mm}$  Durchmesser erhalten.

Eine ganz entsprechende Reihe läßt sich auch für Kobalt aufstellen, wenn man noch früher beschriebene basische Kobaltsulfate<sup>1)</sup> und das in II näher beschriebene Doppelhydroxyd von Kobalt und Zink einbezieht. Es ist das diejenige Verbindung, welche vermutlich Natta in Händen hatte und aus welcher er den viel zu niedrigen  $a$ -Wert von  $3,03 \text{ \AA}$  für  $\text{Co-Zn}(\text{OH})_2$  extrapolierte. Es handelt sich nämlich hier aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um einen echten Mischkristall, sondern das  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist zwischen Schichten von reinem oder fast reinem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  eingelagert.

Die Zusammenstellung lautet dann folgendermaßen:

	$a \text{ (\AA)}$	Schicht- abstand ( $\text{\AA}$ )	
$\text{Co}(\text{OH})_2$	3,173	4,64	
Blaues bas. Co-Sulfat aus verdünnter Lösung <sup>2)</sup>	3,16	9,2	Gut kristallisiert
Blaues bas. Co-Sulfat aus konz. Lösung <sup>3)</sup>	3,13	9,6	Nur 001 und ( $hk0$ )
Grünes bas. Co-Bromid und -Chlorid	3,13	8,23	Schlecht kristallisiert, Linienverbreiterung
Co-Zn-Doppelhydroxyd	3,08	inkonstant	keine Basisreflexe.

Die Hydroxydschichten können sich hier also bis zu 3% in der  $a$ -Richtung kontrahieren.

Diese Kontraktion war in I mit einer von Lennard-Jones angestellten Berechnung in Zusammenhang gebracht worden, nach welcher eine Einzelebene eines Ionenkristalls bei Entfernung ihrer Nachbar-ebenen eine beträchtliche Kontraktion zeigen sollte. Es wurde aber schon darauf hingewiesen, daß die hier untersuchten Stoffe ja keine reinen Ionen- sondern typische Schichtengitter bilden, deren Schichten untereinander nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden. Statt der Ionenkräfte erster Ordnung, der Coulombschen, kommen hier also für den Zusammenhalt der Schichten wohl hauptsächlich diejenigen zweiter Ordnung, die Dipolkräfte der  $(\text{OH})$ -Gruppen, in Betracht. In der Ausdrucksweise von Goldschmidt würde dann bei Vergrößerung des Schichtabstandes die Kontrapolarisation<sup>4)</sup> der  $(\text{OH})$ -Gruppen benachbarter Schichten aufeinander schwächer werden, und es wäre zu erwarten, daß in erster Linie der Abstand der  $(\text{OH})$ -Ebenen von den benachbarten Metallionenebenen abnimmt und die Kontraktion

1) Feitknecht, W., und Fischer, G., *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 40.

2) Feitknecht und Fischer l. c., Fig. 1f.

3) Ebenda, Fig. 1a. Neuvermessung der Filme nach Eichung der Kamera.

4) Goldschmidt, V. M., *Geochemische Verteilungsgesetze* VII. 1926.

in der  $a$ -Richtung dann gewissermaßen eine Folge der dadurch geänderten Kräfteverhältnisse ist. (Dieser Abstand, also die Projektion des Abstandes  $Me-(OH)$  auf die  $c$ -Achse, sei i. f. für die basischen Salze von I mit  $U$ , für das Hydroxyd mit  $V$  bezeichnet; es ist  $U = (u - \frac{1}{3})c$  und  $V = v \cdot c$ , wenn  $v$  der Parameter im Hydroxyd ist.)

Eine Differenz zwischen  $V$  und  $U$  kann festgestellt werden, wenn die Parameter der  $(OH)$ -Gruppen im basischen Salz und im Hydroxyd bekannt sind. Der Vergleich kann zwischen Kobalthydroxyd und dem grünen basischen Kobaltbromid angestellt werden, dessen Parameter in I bestimmt wurde.

Ein Wert für den  $(OH)$ -Parameter des  $Co(OH)_2$  ist zwar bereits von Natta<sup>1)</sup> angegeben worden, doch schien uns nach näherer Durchsicht seiner Rechnungen eine Neubestimmung nicht zwecklos.

**Parameterbestimmung von  $Co(OH)_2$ .** Die Hydroxyde von zweiwertigem Kobalt, Nickel, Mangan, Magnesium und anderen Metallen kristallisieren in der Raumgruppe  $D_{3d}^3$  mit einem Molekül in der hexagonalen Elementarzelle und den Atomlagen:  $Me$  in (000) und  $2(OH)$  in  $\pm (\frac{1}{3} \frac{2}{3} v)$ . Eine Bestimmung des Parameters  $v$  ist von Aminoff<sup>2)</sup> für  $Mn(OH)_2$  (Pyrochroit) und  $Mg(OH)_2$  (Bruzit) ausgeführt worden. Er fand für beide Substanzen aus Laue-Aufnahmen den Wert  $\frac{2}{3} = 0,222$ . Später hat Natta<sup>1)</sup> für verschiedene der oben erwähnten Hydroxyde aus Pulveraufnahmen Angaben über den Parameter gemacht. Er konnte den Wert von Aminoff nicht bestätigen, sondern gibt z. B. an für  $Mn(OH)_2$  0,26, für  $Mg(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$  und  $Ni(OH)_2$  0,25. Aminoff bestimmte seinen Parameterwert aus den Intensitätsunterschieden der Laue-Flecken in positiven und negativen Sextanten. Nach unserer Ansicht ist die an einer großen Zahl von Reflexen geprüfte Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten bei ihm sehr gut, so daß wir seinen Wert für richtig halten. Er setzte zwar für das Streuvermögen die Atomgewichte ein, doch kommt deren Verhältnis für  $Mn$  und  $OH$  bei Werten von  $\sin \theta / \lambda > 0,2$  dem wahren Verhältnis der Atomformfaktoren näher als das Verhältnis der Ordnungszahlen, welches Natta verwendete.

Von dem uns interessierenden  $Co(OH)_2$  lassen sich keine makroskopischen Kristalle erhalten, und wir haben daher unsere Parameterbestimmung ebenfalls auf Grund des Pulverdiagramms durchgeführt.

Für diesen Zweck eignet sich nun sehr gut die Gruppe der vier Interferenzen (113), (104), (210), (203). Sie bietet die Vorteile, daß 1. diese

1) Natta, G., Gazz. chim. Ital. 58 (1928) 344.

2) Aminoff, G., Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 41 (1919) 407.

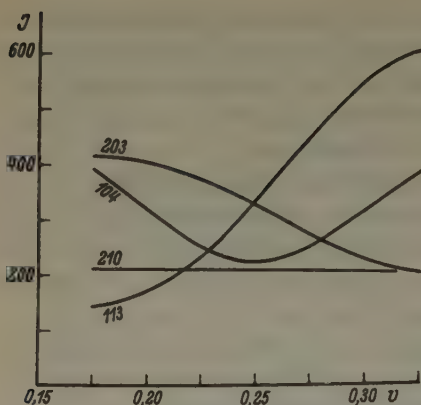


Fig. 1. Zur Bestimmung des (OH)-Parameters in  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

vier Linien ziemlich nahe zusammen liegen, so daß ihre relativen Intensitäten in erster Näherung von allen winkelabhängigen Faktoren unabhängig sind, 2. ihre Intensitätsbeziehungen leicht mit bloßem Auge feststellbar sind und daß 3. ihre Intensitäten mit Ausnahme von (210) stark parameterabhängig sind, wie Fig. 1 zeigt.

Die Intensitätsbeziehungen lauten, wie auch aus Tab. II zu entnehmen ist:

$$(210) = (113) < (104) < (203).$$

Die Figur zeigt mit voller Eindeutigkeit, daß diese Beziehungen nur durch einen Parameterwert sehr nahe bei 0,22 erfüllt werden. Wir haben mit diesem Wert die Intensitäten für  $\text{Co}(\text{OH})_2$  berechnet und finden, daß die beobachteten relativen Intensitäten mit einer einzigen Ausnahme sehr befriedigend wiedergegeben werden (Tab. II). Bei der Intensitätsberechnung wurde wieder

Tabelle II. Intensitäten von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  mit  $v = 0,220$ .

$\vartheta$	$hkl$	$I$ beobachtet	$I$ berechnet
12,0	001	5	223
20,6	100	3	202
24,1	101	7	789
24,5	002	0,5	26
33,0	102	5	833
37,5	110	3,5	540
38,6	003	0,5	46
40,1	111	3	564
44,7	200	1	132
45,8	103	3	569
47,2	201	2,5	433
47,5	112	1	155
54,9	202	3	505
56,5	004	0,5	92
60,8	113	1	220
64,7	104	1,5	264
68,5	210	1	208
70,1	203	2,5	381
72,5	211	3	608



wie in I von Polarisations-, Lorentz- und Temperaturfaktor abgesehen und nur Atomformfaktor und Häufigkeitszahl berücksichtigt. Für das Streuvermögen von  $(OH)^-$  wurde dasjenige von  $O^{2-}$  nach James und Brindley<sup>1)</sup> eingesetzt und für  $Co^{2+}$  wurden die Werte von Co benutzt, wobei der Ionisierung durch graphische Interpolation bei kleinen  $\sin \theta/\lambda$  Rechnung getragen wurde. Die einzige Unstimmigkeit, nämlich das Verhältnis von (101) zu (102), läßt sich aus der Nichtberücksichtigung der winkelabhängigen Faktoren leicht erklären.

Wir finden also für den Parameter im  $Co(OH)_2$  genau denselben Wert wie Aminoff für  $Mn(OH)_2$ . Mit diesem Parameterwert  $v = 0,220$  ergeben sich für Kobalhydroxyd folgende Atomabstände:  $Co-O = 2,10 \text{ \AA}$ , Abstand zweier nächster  $(OH)$  von Ober- und Unterseite einer Hydroxydschicht  $2,74 \text{ \AA}$ , Abstand zweier nächster  $(OH)$  benachbarter Schichten  $3,18 \text{ \AA}$ . Der letztere Abstand ist also fast gleich demjenigen der  $(OH)$  in der  $a$ -Richtung. Das Gitter kann beschrieben werden als eine hexagonale Kugelpackung der  $(OH)$ -Ionen, bei welcher jeder zweite Schichtenabstand durch die Metallionen um etwa 20% kontrahiert ist.

Der Parameter im Nickelhydroxyd dürfte denselben Wert haben wie im Kobalhydroxyd, da die Intensitäten im wesentlichen mit denjenigen des Kobalts übereinstimmen. Die geringfügigen Abweichungen lassen sich verstehen, wenn man wie bei den basischen Salzen in I annimmt, daß mit abnehmender Neigung der reflektierenden Netzebenen gegen die Basis die Intensitäten systematisch geschwächt werden, allerdings nicht in dem Maße wie bei jenen Salzen. Von dieser selektiven Schwächung kann man sich z. B. am Verhältnis der benachbarten Linien (114) und (300) überzeugen. Während beobachtet wird  $(114) < (300)$ , ist die berechnete Intensität von (114) im ganzen Bereich  $0,20 < v < 0,30$  größer als die von (300). Für  $v = 0,22$  ist das Verhältnis 440:240. Als Grund kommt wieder Inkonsistenz des Schichtabstandes in Frage, was durch die Beobachtung gestützt wird, daß bei den am schlechtesten ausgebildeten Präparaten schließlich nur noch die  $(hk0)$ -Reflexe übrig bleiben<sup>2)</sup>.

Da wir nun den Parameter des Kobalhydroxyds kennen, läßt sich der Vergleich der Abstände  $U$  und  $V$  zwischen Hydroxyd und basischem Bromid durchführen. In I war gezeigt worden, daß der Parameter  $u$  im basischen Salz wohl nicht größer als 0,370 sein dürfte. Dem entspricht  $U = 0,91 \text{ \AA}$ . Aus dem Parameter des Hydroxyds erhält man  $V = 1,02 \text{ \AA}$ . Die Differenz, d. h. die Annäherung der  $(OH)$ -Gruppen an die  $Co$ -Atome in der  $c$ -Richtung, beträgt also mindestens  $0,11 \text{ \AA}$  oder rund 10%. Der Abstand  $Co-O$  nimmt dabei von  $2,10$  auf  $2,025 \text{ \AA}$  ab, d. h. um 3,5%, während die Kontraktion in der  $a$ -Richtung nur 1,4% aus-

1) James, R. W., und Brindley, G. W., Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

2) Nickelhydroxyd bleibt auch bei längerem Erwärmen unter der Mutterlauge hochdispers.

macht. Wenn auch die Festlegung von  $u$  und  $v$  keine völlig scharfe ist, so glauben wir doch sagen zu können, daß die Verlagerung der  $(OH)$ -Gruppen in der  $c$ -Richtung beträchtlich größer ist als nach  $a$ . Die oben ausgesprochene Vermutung, daß bei der Schichtentrennung in erster Linie eine Annäherung der  $(OH)$ -Gruppen an die Kationenebene stattfindet, scheint also bestätigt.

Aus der nochmaligen Kontraktion der  $a$ -Achse im  $\alpha$ -Zinkhydroxyd und im Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd gegenüber dem basischen Bromid ist dann wohl zu schließen, daß hier eine weitere Annäherung der  $(OH)$ -Gruppen an die Metallionenebene stattgefunden hat.

Es sei hier der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß auch im System Nickel-Zink-Hydroxyd ein Doppelhydroxyd auftritt (s. II), das demjenigen von Kobalt völlig entspricht. Auch dieses zeigt gegenüber dem reinen Nickelhydroxyd eine  $a$ -Kontraktion von 0,05 Å. Auch bei basischen Nickelsalzen sind derartige Kontraktionen der Nickelhydroxydschichten beobachtet<sup>1)</sup>.

Wirkungen der Kontrapolarisation von Dipol-Anionen aufeinander sind unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Man wird wohl erwarten, daß solche Wirkungen weniger stark sind als diejenigen entgegengesetzt geladener Ionen aufeinander. Die festgestellte Änderung des Abstandes  $Co-O$  von etwa 3% scheint dieser Vermutung zu entsprechen, wenn man sie mit den Abstandsänderungen in Iongittern vergleicht. Es ist bekannt, daß die Ionenabstände in Oxyden und Jodiden durch Polarisationswirkung bis zu 10% kleiner sein können als die Radiensumme nach Goldschmidt<sup>2)</sup>. Weiterhin ergeben theoretische Überlegungen, daß in den Alkalihalogeniden die oberste Ionenschicht einer Würfelebene sich um etwa 6% der nächstinnern nähert<sup>3)</sup>.

Zugunsten der trotzdem noch relativ groß erscheinenden Abstandsänderung in unserem Fall ist vielleicht geltend zu machen, daß die  $(OH)$ -Gruppen im Hydroxyd nach Art der hexagonalen Kugelpackung aufeinander liegen und daher wohl gut mit ihren  $H$ -Ionen »verzahnt« sind. Der Abstand zweier nächster  $(OH)$ -Gruppen benachbarter Schichten ändert sich bei der Schichtentrennung vom Hydroxyd zum basischen

1) Nach unveröffentlichten Versuchen von A. Collet.

2) Vgl. etwa Goldschmidt, V. M., I. c. oder Art. Kristallchemie im Handwörterbuch der Naturw., 2. Aufl. 1934. Die Angaben über die Verschiedenheit des  $N-O$ -Abstandes in  $LiNO_3$  und  $NaNO_3$  von Goldschmidt in G. V. VII konnten dagegen später von Zachariasen (J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 2123) nicht bestätigt werden.

3) Siehe Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, 2. Aufl., Art. Smekal.

Bromid von 3,18 Å auf 6,4 Å<sup>1)</sup>. Bei dem raschen Abklingen der Dipolkräfte mit der Entfernung muß das einen beträchtlichen Unterschied in der Kraftwirkung nach sich ziehen. Auch scheint es bemerkenswert, daß der Abstand  $Co-O$  von 2,10 Å im Kobalthydroxyd trotz der leichten Polarisierbarkeit des  $(OH)$  fast derselbe ist wie die Goldschmidtsche Radiensumme 2,14 Å für  $Co^{2+}$  und  $O^{2-}$ . Die zu erwartende Abstandsverminderung wird erst bei Trennung der Schichten wirksam.

Die starke Abhängigkeit der Kontraktion vom Ordnungsgrad bei den basischen Salzen ist wohl so zu deuten, daß die Salzanionen bei guter Ordnung einen beträchtlichen Teil der kontrapolarisierenden Wirkung der  $(OH)$  übernehmen können. Bei schlechter Einlagerung muß diese Wirkung sehr geschwächt werden.

Vom Standpunkt der Polarisations- und Kontrapolarisationswirkungen läßt sich vielleicht auch verstehen, weshalb Zinkhydroxyd nicht im C6-Gitter auftritt, obschon der Ionenradius von  $Zn^{2+}$  fast gleich demjenigen von  $Co^{2+}$  ist. Wie früher gezeigt werden konnte<sup>2)</sup>, ordnen sich nach dem Fällen von Zinksalzlösung mit Natronlauge die im ersten Fällungsprodukt (basische Salze) vorgebildeten Hydroxydschichten nicht wie bei den Hydroxyden beispielsweise von Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium u. a. zum C6-Gitter, sondern es bildet sich unter Wasserabspaltung Zinkoxyd. Nach allen chemischen Erfahrungen wirkt das 2-wertige Zinkion stärker polarisierend als die Ionen der erwähnten Metalle. Wenn aber die  $(OH)$ -Ionen im  $Zn(OH)_2$  stärker polarisiert werden, so nimmt ihr Dipolmoment zu und daher muß auch ihre kontrapolarisierende Wirkung steigen. Es ist vorstellbar, daß dadurch beim Zusammenpacken der  $Zn(OH)_2$ -Schichten zum C6-Gitter ein Auseinanderreißen der  $(OH)$ -Gruppen und so der Zerfall in  $ZnO + H_2O$  erfolgt. Die Hydroxydschichten sind nur in weit getrenntem Abstand und bei Zwischenlagerung einer die Kontrapolarisation herabsetzenden Schicht beständig. Dieses Verhalten wäre dann ganz analog demjenigen von Ammoniumfluorid, wo schon bei leichter Temperaturerhöhung eines der vier  $H$ -Ionen durch das Fluorion durch Kontrapolarisationswirkung abgespalten wird<sup>3)</sup>.

Es scheint charakteristisch, daß in der stabilen rhombischen Modifikation des  $Zn(OH)_2$ <sup>4)</sup> das Zink Viererkoordination zeigt. Dadurch wird nämlich ein geringerer Abstand  $Zn-O$  möglich. Er beträgt dort tatsächlich

- 1) Außerdem kommt noch die rhomboedrische Verschiebung der Schichten dazu.
- 2) Feitknecht, W., *Helv. chim. Acta* **13** (1930) 314.
- 3) Zachariasen, W., *Z. physik. Chem.* **127** (1927) 218.
- 4) Corey, R. B., und Wyckoff, R. W. G., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 8.

nur 1,95 Å, was bereits dem Abstand im Zinkoxyd entspricht, während sich für das hypothetische C6-Hydroxyd 2,41 Å berechnen würde, wenn man denselben Parameterwert wie im  $\text{Co}(\text{OH})_2$  zugrunde legt.

**Zusammenfassung:** Aus Messungen der Zellengrößen an Mischkristallen von Zinkhydroxyd mit Nickel- und Kobalthydroxyd wird ein Wert von etwa 3,19 Å für die  $a$ -Achse des nicht existenzfähigen Zinkhydroxyds vom C6-Typ extrapoliert. Damit kann dann der Satz ausgesprochen werden, daß in den basischen Salzen, welche sich von C6-Hydroxyden ableiten, die Hydroxydschichten eine mit wachsendem Schichtabstand und namentlich mit mangelhafter werdender Gitterordnung zunehmende  $a$ -Kontraktion zeigen. Nach Neubestimmung des ( $\text{OH}$ )-Parameters im Kobalthydroxyd ( $v = 0,220$ ) kann durch Vergleich mit dem basischen Bromid gezeigt werden, daß im basischen Salz zugleich auch eine beträchtliche Annäherung der ( $\text{OH}$ )-Gruppen an die Metallatome in der  $c$ -Richtung stattfindet. Diese Tatsache wird mit der Erscheinung der Kontrapolarisation in Zusammenhang gebracht. Es wird eine Erklärung dafür vorgeschlagen, weshalb Zinkhydroxyd nicht wie die andern Hydroxyde zweiwertiger Metalle im C6-Gitter auftritt.

Bern, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Chemisches  
Institut der Universität.

Eingegangen den 13. Dezember 1935.

---



# Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolsäuren und deren Salzen.

## 2. Mitteilung.

### Die Konstitution der Silicowolframate dreiwertiger Metalle.

Von O. Kraus in München.

#### Einleitung.

Im Laufe der Untersuchungen über das Kristallgitter der Salze der Kieselwolframsäure zeigten die Verbindungen der Metalle Aluminium, Eisen und Chrom einige Besonderheiten in kristallographischer und chemischer Hinsicht, so daß es zweckmäßig erschien, darüber bereits in vorliegender Abhandlung zu berichten und das Ergebnis der vergleichenden Untersuchung einer Reihe anderer Salze und vor allem auch der trigonal kristallisierenden Kieselwolframsäure später mitzuteilen. Die von de Marignac<sup>1)</sup> und G. Wyrouboff<sup>2)</sup> ausgeführten Analysen solcher Verbindungen mit dreiwertigen Metallen lassen eine zweifache Deutung zu, und es konnte bei den Untersuchungen mit Erfolg von dem bei Silikaten häufig angewandten Verfahren Gebrauch gemacht werden, die molekulare Einheit aus der röntgenographisch bestimmten strukturellen Einheit zu ermitteln. Weiterhin war es möglich, mit Hilfe von Drehspektrogrammen eine bisher nicht beobachtete Verwachsung zweier strukturell ähnlicher Hydrate aufzufinden, die wegen der chemischen und optischen Ähnlichkeit der Komponenten mit einfachen Mitteln nicht sicher erkannt werden kann. Bei den Kristallisationsversuchen an Eisen- und Chromsilicowolframat konnten einige neue Hydrate dargestellt werden.

#### I. Die Konstitution von Aluminiumsilicowolframat.

##### a) Molekulare und strukturelle Einheit.

De Marignac und G. Wyrouboff beschrieben ein oktaedrisches Salz von der Zusammensetzung  $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 93H_2O$ , das nach ihren Angaben unter normalen Bedingungen auskristallisiert. Unter denselben Bedingungen wurden von uns pseudooktaedrische Kristalle erhalten, die dem trigonalen System angehören und mit dem von Wyrouboff analysierten 87-Hydrat identisch sind, das bei Temperaturen über  $35^\circ$  oder aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung auskristallisierte. Mehrfach durchgeführte Wasserbestimmungen<sup>3)</sup> ergaben im Mittel einen Gehalt von 15,12%. Unsere Kristalle waren im Gegensatz zu jenen von

1) de Marignac, *Oeuvres compl.* 2 (1860—87) 183.

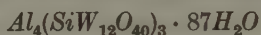
2) Bull. Soc. franç. Minéral. 19 (1896) 249—354.

3) Die Bestimmung des Wassergehalts durch Glühverlust darf nicht bei beliebigen Temperaturen durchgeführt werden, weil  $WO_3$  oberhalb  $900^\circ$  flüchtig ist. Hierauf sind wohl die Widersprüche in den Analysenergebnissen verschiedener Autoren z. B. bei den Hydraten der Phosphorwolframsäure zurückzuführen.

Wyrouboff gut ausgebildet und ließen genaue Messungen zu, die mit den bereits bekannten weitgehend übereinstimmen.

Kristallform: Rhomboeder mit Basis. Aus dem Grundwinkel  $(100):(111) = 72^\circ 4'$  errechnet sich der Winkel  $\alpha$  des Grundrhomboeders zu  $56^\circ 18'$ . Die Kristalle sind schwach doppelbrechend, optisch negativ. Drehung der Ebene des polarisierten Lichts wurde nicht beobachtet. Die Prüfung auf Piezoelektrizität nach dem Verfahren von Giebe-Scheibe-Hettich ist wegen der Leitfähigkeit der Kristalle etwas beeinträchtigt, doch ergab sich mit hinreichender Sicherheit, daß ein solcher Effekt fehlt. Die Kristalle sind mehrere Tage luftbeständig; ihre Stabilität scheint jedoch von der Schnelligkeit der Kristallisation abzuhängen.

Dieses Salz von der vorläufigen Zusammensetzung



wurde zunächst röntgenographischen Messungen zum Zweck der Ermittlung der strukturellen Einheit und der Raumgruppe unterzogen. Aus einem Film mit der hexagonalen  $a$ -Achse und  $(0001)$  als Grundfläche für die Schwenkung errechneten sich die hexagonalen Gitterkonstanten

$$a_h = 15,56 \text{ \AA} \text{ (aus Schichtlinien abgeleitet),}$$

$$c = 41,35 \text{ \AA} \text{ (aus den Reflexionen 0009, 000,12, 000,18, 000,27).}$$

Die Ordnungen der Basis wurden aus einem Film  $[0001]$   $(10\bar{1}0)$  ermittelt, der zugleich aus den Ordnungen  $30\bar{3}0$ ,  $60\bar{5}0$  und  $90\bar{9}0$  eine Kontrolle der Gitterkonstanten  $a_h$  mit dem Ergebnis  $15,57 \text{ \AA}$  gestattete. Die Richtung senkrecht zur hexagonalen  $a$ -Achse wurde aus Schichtlinien gemessen; der Wert  $P = 27,05 \text{ \AA}$  stimmt mit dem berechneten Wert  $a_h/\sqrt{3} = 26,95 \text{ \AA}$  gut überein. Die Rhomboederkante  $P_{[100]}$  berechnet sich aus den hexagonalen Konstanten zu  $16,45 \text{ \AA}$ . Die direkte Ermittlung dieses Wertes aus den Reflexionen  $100$ ,  $300$ ,  $500$  und  $800$  der Rhomboederfläche unter Verwendung der Gleichung

$$a = \frac{\lambda \cdot \sin \alpha \cdot h}{2 \sin \theta \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$$

führt ebenfalls zu dem Wert  $P_{[100]} = 16,45 \text{ \AA}$ .

Als endgültige Werte seien angegeben:

$$a_h = 15,56 \text{ \AA}$$

$$c = 41,35 \text{ \AA}$$

$$a_r = 16,45 \text{ \AA}$$

$$\text{zugehöriger Winkel } \alpha = 56^\circ 18'.$$

Aus den hexagonalen Gitterkonstanten erhält man das Achsenverhältnis  $a:c = 1:2,658$  (goniometrisch  $1:2,668$ ).

Die Frage nach der Art der Translationsgruppe wird durch die Länge der Rhomboederkante entschieden. Es liegt  $\Gamma_{rh}$  vor. Für den Fall  $\Gamma_h$  müßte dieselbe Kante gleich  $\sqrt{(a/\sqrt{3})^2 + c^2}$  sein, also  $3 \times 16,45 \text{ \AA} = 49,35 \text{ \AA}$ , entsprechend der Kante, die von den Flächen (10 $\bar{1}$ 1) und ( $\bar{1}$ 101) gebildet würde. Aus Reflexionen 100, 300, 500 und 900 ergibt sich der Netzebenenabstand  $d_{(100)} = 12,80 \text{ \AA}$ .

Die Berechnung der Molekülzahl in der strukturellen Einheit ergibt für  $s_{\text{exp.}} = 3,94$  und  $M = 10304,7$

$$Z = 0,6622,$$

also keine ganze Zahl. Legt man versuchsweise als Kante des Elementarkörpers die bei dem unten beschriebenen Eisensalz gemessene Kante des pseudokubischen Rhomboeders {110} zugrunde ( $\alpha = 88^\circ 44'$ ), so erhält man für  $Z$  ebenfalls keine ganze Zahl von Molekülen der Form  $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 87H_2O$ . Diese Feststellung spricht für eine kleinere molekulare Einheit, und zwar liegt im Aluminiumsilicowolframat mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Verbindung von der Zusammensetzung  $AlH(SiW_{12}O_{40}) \cdot 28H_2O$  vor, in der von den ursprünglich 4 verfügbaren Säurewasserstoffatomen nur 3 durch 1 Al ersetzt sind. Es erhebt sich nun die Frage, ob die analytisch auffindbaren Werte vor allem für  $Al_2O_3$ ,  $WO_3$  und  $H_2O$  sich derart unterscheiden, daß man eine Entscheidung für die eine oder andere Formel treffen kann. Nachstehend sind den für beide Formeln berechneten Werten die Ergebnisse der von Wyruboff und uns durchgeführten Analysen gegenübergestellt.

	$Al_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 87H_2O$	$AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$	Wyruboff	Kraus
$Al_2O_3$	2,00%	1,50%	1,98%	1,77%
$SiO_2 + WO_3$	82,80	83,44	82,57	83,16
$H_2O$	15,20	15,06	15,20	15,12
	100,00	100,00	99,75	100,05

Angesichts der Schwierigkeit, bei Analysen von Silicowolframatn sehr genaue Werte zu erhalten, würde die Differenz der Prozentzahlen für Wasser noch innerhalb der Fehlergrenze liegen. Der Unterschied für  $WO_3$  ist bedeutend größer und beträgt 0,64%, jener für das Aluminiumoxyd 0,5%. Unsere Analysen führten zu Ergebnissen, die sich der vorgeschlagenen Formel nähern, jedoch von jenen der Wyruboffschen Analyse bezüglich des Gehalts an  $WO_3$  abweichen. Es soll deshalb kurz der Gang der Analyse beschrieben werden.

## Die chemische Analyse.

Bei der Durchsicht der Analysen Wyruboffs (loc. cit.) fällt auf, daß die für das Oxyd des Kations gefundenen Zahlen vielfach etwas zu groß sind, während die für  $WO_3$  angegebenen Werte oft um einen ähnlichen Betrag hinter dem geforderten zurückbleiben.

Folgende drei Beispiele mögen das veranschaulichen.

	$MeIO$		$SiO_2 + WO_3$	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$Ni_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$	4,31%	4,60%	81,72%	81,45%
$Co_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$	4,31	4,50	81,72	81,50
$Mn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$	4,11	4,36	81,92	81,92

Die von Wyruboff angewandte Methode beruht auf der Ausfällung des Komplexions mit Quecksilberoxydulnitrat; das Filtrat, welches außer  $HgNO_3$  das Kation enthält, wird eingedampft und der geglähte Rückstand zur Wägung gebracht. Die Fällung des Quecksilbersilicowolframats ist aber, wie Wyruboff angibt und von uns bestätigt werden kann, wegen der zugleich frei werdenden  $HNO_3$  nicht vollkommen quantitativ, so daß immer wägbare Mengen in das Filtrat gehen, die je nach der Einwaage das Ergebnis für das Oxyd des Kations erhöhen. Wir haben nun das Verfahren dahin abgeändert, daß wir das Filtrat nach der Ausfällung des Quecksilbersilicowolframats mehrfach mit Salzsäure bis zur Trockene eindampften, den Rückstand mit verd.  $HCl$  aufnahmen, kochten und dann nach dem Erkaltenlassen das Quecksilber mit  $H_2S$  ausfällten. Nach dem Verjagen des  $H_2S$  und Zugabe von  $H_2O_2$  (im Falle einer Eisenbestimmung), wurde das Aluminium bzw. Eisen mit Ammoniak gefällt und gewogen. Um letzte Reste von  $WO_3$  zu entfernen, wurde das Oxyd mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, der Schmelzkuchen in wenig verdünnter  $H_2SO_4$  zur Lösung gebracht und filtriert. Die nun folgende Reduktion des Eisens mit naszierendem Wasserstoff zum Zweck der Titration ließ in der Lösung keine Spur von Blaufärbung erkennen, so daß also der doppelt geprüfte Wert für das Eisenoxyd als sicher bezeichnet werden kann.

Unser Wert für die Summe ( $SiO_2 + WO_3$ ) ist um 0,28% zu klein; für  $Al_2O_3$  fanden wir als Mittel aus 4 sorgfältig durchgeführten Bestimmungen 1,77%; die Zahl 1,50% wurde nicht erreicht, so daß diese Ergebnisse eine doppelte Auslegung für die molekulare Einheit zulassen. Beim Vergleich der Analysenresultate erkennt man, daß bei solchen Verbindungen die Entscheidung für die eine oder andere molekulare Einheit auf chemischem Wege nur schwer getroffen werden kann. Wir können die Ursache für den geringen Überschuß an  $Al_2O_3$ , (der allerdings innerhalb der Fehlergrenze liegt), nicht angeben, müssen aber dem Aluminiumsilicowolframat auf Grund der Messung der strukturellen Einheit die Formel  $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  zuweisen.

Unter Zugrundelegung dieser Einheit berechnet sich für die Molekülzahl im Elementarbereich  $Z = 2$  (2,00).

## b) Die Ermittlung von Kristallklasse und Raumgruppe.

Eine Laueaufnahme  $\perp$  (0001) zeigt trigonale Symmetrie; die Beschaffenheit der wiederholt hergestellten Aufnahmen reichte allerdings



nicht aus, um aus der Verteilung und der Intensität der Einstichpunkte die Symmetrie  $D_{3d}$  vollkommen eindeutig zu erkennen<sup>1)</sup>. Auch die Dreh-spektrogramme können für die Kristallklassenbestimmung herangezogen werden. Ein solches um die Richtung [0001] zeigt keine Symmetrie bezüglich der Nullschichtlinie. Demnach ist senkrecht zu [0001] keine Spiegelebene vorhanden. Es scheiden deshalb die trigonal-dipyramidale und die ditrigonal-dipyramidale Klasse aus. Trigonal-pyramidale, trigonal-trapezoedrische und ditrigonal-pyramidale Klasse kommen wegen des beobachteten Mangels eines Piezoeffekts nicht in Betracht. Es bleiben die beiden Klassen  $C_{3i}$  (trigonal-rhomboedrisch) und  $D_{3d}$  (ditrigonal-skalenoedrisch) übrig. Ist die Symmetrie der Laueaufnahme richtig erkannt, so ergibt sich die Zuordnung der Kristalle zur Klasse  $D_{3d}$ .

Eine größere Anzahl von Reflexen auf den Filmen  $a_h$  (0001),  $c$  (1010) und  $a/\sqrt{3}$  (0001) wurden indiziert<sup>2)</sup>. Die zugehörige quadratische Form lautet für hexagonale Indizierung

$$\sin^2 \vartheta = 0,003265 (h^2 + i^2 + hi) + 0,000345 l^2;$$

für orthorhombische Indizierung

$$\sin^2 \vartheta = 0,000816 h^2 + 0,00245 k^2 + 0,000345 l^2.$$

Indizestabelle.

0003	0006	0009	000,12	000,15	000,18	000,21	000,24	
000,27	000,30		000,33	000,36;				
3030	6060		9090;					
1011	1017		1018	101,11	101,13	101,14	101,16	usw.;
2025	2028		202,20	202,25;				
3033	3039		303,12	303,24;				
4044	5055		6066	7077	8088	9099;		
1129	112,21		112,24;					
1238	123,11		123,16	123,17;				
1348	134,11		134,14	134,16 .				

Sämtliche vorhandenen Indizes erfüllen die Rhomboederbedingung in Übereinstimmung mit der bereits ermittelten Translationsgruppe  $\Gamma_{rh}$ . In der Klasse  $D_{3d}$  scheiden deshalb die Raumgruppen  $D_{3d}^1$ ,  $D_{3d}^2$ ,  $D_{3d}^3$  und  $D_{3d}^4$  aus. Von den beiden restlichen Raumgruppen lassen sich die Auslöschungsgesetze nur mit  $D_{3d}^5$  in Einklang bringen;  $D_{3d}^6$  fällt wegen

1) Ein Lauebild des ebenfalls trigonal kristallisierenden, isomorphen Thorium-silicowolframats  $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  zeigt eindeutig die Symmetrie  $D_{3d}$ .

2) Zum Zweck der Raumgruppenbestimmung würde hier die Kenntnis weniger Reflexe genügen. Da sich aber auf einem Film des weiter unten beschriebenen Eisensalzes neue Reflexe zeigen, wurde zu Vergleichszwecken eine ausführliche Indizierung durchgeführt.

des Vorhandenseins der Reflexe 333, 555, 777, 999 weg, da in dieser Raumgruppe Reflexe von der Form ( $hhl$ ), wenn  $l$  ungerade, nicht auftreten dürfen.

## II. Eisensilicowolframat.

Bei der Darstellung wurde in der Weise verfahren, daß in der Kälte gefälltes Eisenhydroxyd so lange in die Lösung der Silicowolframsäure eingetragen wurde, bis sie gesättigt war. Die Bemerkung Wyruboffs, daß das Fehlen von intermediären Hydraten wahrscheinlich auf die Schwierigkeit der Darstellung zurückzuführen sei, veranlaßte uns, zahlreiche Kristallisationsversuche anzusetzen mit dem Ergebnis, daß neben den bereits bekannten kubischen Kristallen zwei neue trigonal kristallisierende Hydrate aufgefunden wurden. Eines von diesen Hydraten erhielten wir nur ein einziges Mal trotz wiederholter Versuche. Es zeigte dieselbe Kombination wie das trigonal kristallisierende 24-Hydrat der freien Säure. Das zweite Hydrat wurde mehrmals erhalten und erwies sich als völlig isomorph mit dem oben beschriebenen Aluminiumsilicowolframat.

### a) Hydrat mit $28H_2O$ .

Die schwach gelbgefärbten Kristalle zeigen die Kombination des Rhomboeders {100} mit der Basis (111). Die Doppelbrechung ist schwach, der optische Charakter negativ. Die auf (100) liegenden Kristalle geben zwischen gekreuzten Nicols leuchtende Interferenzfarben. Dünne, nicht aufhellende Kristalle zeigen kein Achsenbild; nur die röntgenographische Messung erwies für solche Kristalle die Zugehörigkeit zum trigonalen System. Ohne genaue Prüfung ist eine Verwechslung der nach (111) ausgebildeten Individuen mit Oktaedern sehr leicht möglich. Die Kristalle sind an der Luft sehr viel weniger beständig als die entsprechende Aluminiumverbindung.

	beob.	ber.
(100) : (111) =	71° 55'	—
(100) : (010) =	110° 51'	110° 50'
$\alpha$ =	56° 36'	

Die hexagonalen Gitterkonstanten, aus Schichtlinien bzw. Äquatorreflexionen berechnet, sind  $a = 15,60 \text{ \AA}$  und  $c = 41,36 \text{ \AA}$ . Für den Fall, daß der Kristall kubisch ist, müßte  $15,50 \times \sqrt{2} = 22,06 \text{ \AA}$  gleich der aus den Reflexionen der Oktaederfläche berechneten kubischen Gitterkonstanten  $a$  sein. Letzterer Wert  $P = 23,90 \text{ \AA}$ . Es liegen also trigonale Kristalle vor. Aus den hexagonalen Gitterkonstanten berechnet sich die Rhomboederkante  $P_{[100]} = 16,46 \text{ \AA}$ , während Messungen aus den Reflexionen 100, 300, 400 und 800 der Rhomboederfläche  $P_{[100]} = 16,43 \text{ \AA}$  ergeben. Spezifisches Gewicht  $s_{\text{exp.}} = 3,96$ .

Die strukturelle Einheit enthält zwei (2,00) Moleküle der Zusammensetzung  $FeH SiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$ . Mehrere Bestimmungen des Prozentgehaltes an  $Fe_2O_3$  und  $H_2O$  führten im Mittel zu den Werten 2,14 und 14,94%, die gute Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Zahlen 2,32 und 14,93% zeigen. Einige Wasserbestimmungen ergaben 14,5—14,6%<sup>1)</sup>. Das Auftreten solcher niedriger Werte konnte bei der Untersuchung des Chromsilicowolframats erklärt werden (S. 387—393). Raumgruppe  $D_{3d}^5$  wie bei Aluminiumsilicowolframat.

#### b) Hydrat mit 24 (?) $H_2O$ .

Dieses deutlich gelbgefärbte Salz zeigt in Kombination und Winkeln große Ähnlichkeit mit dem 24-Hydrat der trigonal kristallisierenden Säure. Der Wassergehalt und das spezifische Gewicht der ziemlich beständigen Kristalle wurden nicht bestimmt, doch läßt die weitere Analogie mit den von Wyruboff beschriebenen Kristallen des Lithiumsilicowolframats ein 24-Hydrat vermuten. Die goniometrische und röntgenographische Messung führte zu folgendem Ergebnis:

	beob.	ber.
(110) : (111) =	55° 37'	—
(100) : (010) =	110° 10'	110° 3'
(100) : (040) =	71° 3'	71° 7'
(110) : (101) =	91° 12'	91° 1'

Hexagonale Gitterkonstanten:

$$a_h = 15,60 \text{ \AA} \text{ und } c = 39,80 \text{ \AA}$$

Kante des Rhomboeders {100}:  $P_{[100]} = 15,96 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 58^\circ 32'$

Kante des Rhomboeders {110}:  $P_{[110]} = 22,35 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 88^\circ 44'$ .

Die zugehörigen Netzebenenabstände sind  $d_{(100)} = 12,80 \text{ \AA}$  und  $d_{(110)} = 11,17 \text{ \AA}$ . Der Film  $a_h$  (0001) ist bezüglich der Reflexionen auf den Schichtlinien nicht identisch mit einem solchen des 28-Hydrats; es treten unter anderen die neuen Reflexionen  $10\bar{1}, 14$ ,  $20\bar{2}, 19$ ,  $11\bar{2}, 27$ ,  $13\bar{4}, 10$ ,  $13\bar{4}, 22$  usw. auf, während bestimmte, für das 28-Hydrat charakteristische Reflexionen, z. B.  $10\bar{1}, 13$  auf der ersten Schichtlinie ausgelöscht sind. Die Zugehörigkeit zur Raumgruppe  $D_{3d}^5$  wird dadurch nicht berührt. Der dem Rhomboeder {100} entsprechende Elementarkörper enthält 2 Moleküle, der auf das pseudokubische Rhomboeder {110} bezogene enthält 8 Moleküle von der mutmaßlichen Zusammensetzung  $FeH SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ . Eine Analyse konnte wegen des Mangels an Kristallen nicht durchgeführt werden.

1) Das 27-Hydrat würde 14,49%  $H_2O$  enthalten.

c) Hydrat mit  $30H_2O$ .

G. Wyrouboff<sup>1)</sup> leitet aus seinen Analysenergebnissen für dieses oktaedrisch kristallisierende Salz die Formel  $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 93H_2O$  ab. Dieser Verbindung kommt aber sicher eine ähnliche molekulare Einheit wie den oben beschriebenen Hydraten zu. Der flächenzentrierte Elementarbereich mit der Kante  $a = 23,10 \text{ \AA}$  enthält auch hier keine ganze Zahl von Molekülen der Zusammensetzung  $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 93H_2O$ . Wir haben die blaßgelben, unbeständigen Kristalle analysiert; das mit der Formel  $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  gut übereinstimmende Ergebnis zeigt die Spalte 4 der folgenden Tabelle.

	$Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 93H_2O$	Wyrouboff	$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$	Kraus
$Fe_2O_3$	3,04%	3,10%	2,31%	2,38%
$SiO_2 + WO_3$	81,06	81,08	81,89	81,84
$H_2O$	15,90	15,79	15,80	15,92
	100,00	99,97	100,00	100,14

In Spalte 2 sind die Resultate wiedergegeben, wie sie Wyrouboff aus seinen Analysen erhielt. Sie passen zu der von ihm vorgeschlagenen Formel besser als unsere Zahlen zu der Formel in Spalte 3. Wir müssen die Unterschiede in den beiden Analysen auf die Methodik zurückführen und entscheiden uns für die molekulare Einheit  $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ . In der strukturellen Einheit sind 8 solche Moleküle enthalten. Der Abstand der Netzebenen  $(111) = d_{(111)} = 13,30 \text{ \AA}$ . Mutmaßliche Raumgruppe:  $O_h^7$ .

Dem zuerst von de Marignac<sup>2)</sup> beschriebenen, kubisch kristallisierenden Aluminiumsilicowolframat, dem eine ganz ähnliche strukturelle Einheit zukommt, ist die Formel  $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  zuzuweisen. Trotz mehrerer Versuche haben wir dieses Salz bisher nicht erhalten können, doch seien hier dem Ergebnis für die Analyse Marignacs die berechneten Prozentzahlen für 2 mögliche Hydrate gegenübergestellt.

	de Marignac	$AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$	$AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 31H_2O$
$Al_2O_3$	1,90	1,48	1,48
$SiO_2 + WO_3$	82,25	82,56	82,14
$H_2O$	15,91	15,95	16,39

Man sieht, daß seine Werte am besten mit der Formel  $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  in Einklang zu bringen sind. Danach wurde auch hier für die

1) Bull. Soc. franç. Minéral. **19** (1896) 219—354.

2) de Marignac, Œuvres compl. **2** (1860—87) 183.



Summe ( $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ ) 0,31% zu wenig gefunden, die von dem Wert für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abziehen sind; die so erhaltene Zahl 1,59% stimmt mit der geforderten gut überein. Im Gegensatz zu der Analyse Wyruboffs für das Eisensilicowolframat zeigt jene von Marignac nicht die große Differenz für die Summe ( $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ ).

Das kubische Chromsilicowolframat, sowie die entsprechenden Silicomolybdate der dreiwertigen Metalle sind formelmäßig ebenso darzustellen. Diese Verbindungen von der Form  $\text{Me}^{\text{III}}\text{H}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Me}^{\text{III}}\text{H}(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  sind isomorph mit der kubisch kristallisierenden Phosphorwolframsäure  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 23,28 \text{ \AA}$ ), sowie mit Berylliumsilicowolframat  $\text{Be}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 23,30 \text{ \AA}$ ). Diese bereits von J. L. Hoard<sup>1)</sup> bzw. J. F. Keggin<sup>2)</sup> angegebenen Gitterkonstanten konnten von uns mit  $23,30 \text{ \AA}$  bzw.  $23,15 \text{ \AA}$  bestätigt werden.

### III. Chromsilicowolframat.

Wendet man, wie bei der Darstellung des Eisensalzes, das Verfahren an, Chromhydroxyd in Silicowolframsäure aufzulösen, so erhält man die dem 24-Hydrat der Eisenverbindung analogen Kristalle, die hellviolett gefärbt sind und an der Luft sehr rasch verwittern. Dieselben Kristalle erhält man auch aus einem Gemisch von Silicowolframsäure und Chromchlorid, doch sind die jetzt dunkelgefärbten Individuen beständiger. Es wiederholt sich hier die beim Aluminiumsilicowolframat gemachte Beobachtung, daß das auf röntgenographischem Weg als ein und dasselbe Salz erkannte Hydrat je nach den Bedingungen bei der Kristallisation verschieden beständig ist. In derselben Lösung befanden sich außerdem heller gefärbte Kristalle mit stark vorherrschendem Rhomboeder  $\{100\}$  und endlich solche, die in ihrem Habitus den bereits bekannten 28-Hydraten entsprachen. Oktaedrische Kristalle wurden nicht beobachtet. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß es sich bei den meisten Kristallen beider Formentypen um lamellare Verwachsung zweier Hydrate handelt.

#### a) Hydrat mit $28\text{H}_2\text{O}$ .

Die grünlich-violetten Kristalle sind schwach doppelbrechend. Es wurde die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß röntgenographisch identische Individuen bisweilen optisch positiv sind, während andere wiederum optisch negativen Charakter zeigen und damit mit der Eisen- und Aluminiumverbindung übereinstimmen. Die Kristalle sind etwas

1) Hoard, J. L., Z. Kristallogr. (A) 84 (1933) 217.

2) Keggin, J. F., Nature 132 (1933) 351.

weniger beständig als das Aluminiumsalz. Mehrere Wasserbestimmungen an Kristallen, die sorgfältig unter dem Polarisationsmikroskop aus-  
gesucht wurden, ergaben sehr verschiedene Werte, die auf die oben er-  
wähnte lamellare Verwachsung mit dem niedrigen Hydrat zurück-  
zuführen sind. Mehrere Bestimmungen ergaben die Zahl 14,60%, die  
einem 27-Hydrat zukäme. Eine Bestimmung mit 15,18% würde viel-  
leicht dem reinen Hydrat  $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  zukommen ( $H_2O$  ber. =  
14,96%). Die Entscheidung, ob 27- oder 28-Hydrat, ist durch Vergleich  
mit dem Eisensalz zugunsten des 28-Hydrates zu treffen.

Goniometrische Messungen:

	beob.	ber.
(100) : (111) =	72° 2'	—
(100) : (010) =	111° 1'	110° 56'
$\alpha$ =	56° 14'	

Die aus Drehspektrogrammen ermittelten Ergebnisse zeigt folgende  
Aufstellung:

$a_h$	(aus Schichtlinien abgeleitet)	= 15,58 Å
$c$	(aus Äquatorreflexionen)	= 41,32 Å
$a_r$	(aus Schichtlinien)	= 16,52 Å
	(aus Äquatorreflexionen)	= 16,43 Å
	(aus hexagonalen Gitterkonstanten ber.)	= 16,46 Å
$d_{(100)}$		= 12,77 Å
$d_{(0001)}$		= 13,77 Å

Endgültiger Wert für die Rhomboederkante

$$a_r = 16,47 \text{ Å}$$

zugehöriges  $\alpha = 56^\circ 14'$ .

Für  $Z = 2$  ergibt die Berechnung des spezifischen Gewichts aus den  
röntgenographischen Ergebnissen  $s = 3,99$ . Raumgruppe  $D_{3d}^5$ .

b) Hydrat mit 24(?)  $H_2O$ .

Die goniometrische Vermessung dieses Salzes erwies die große Ähn-  
lichkeit der Kristalle mit denen des Eisensalzes.

	beob.	ber.
(110) : (111) =	55° 37'*	—
(100) : (010) =	109° 48'	110° 3'
(100) : (111) =	71° 13'	71° 7'
(110) : (101) =	91° 9'	91° 1'
$\alpha_{(100)}$ =	58° 32'	
$\alpha_{(110)}$ =	88° 44'	

Die Kristalle sind optisch negativ bei ziemlich starker Doppelbrechung. Mehrere Wasserbestimmungen zum Zweck der vorläufigen Ermittlung der molekularen Einheit führten auch hier zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es wurden Zahlen gefunden, die ebensogut einem 25-Hydrat wie einem 27-Hydrat zukommen konnten trotz sorgfältiger Durchführung der Messungen. Nachdem nun Kristalle von gleicher äußerer Beschaffenheit Drehspektrogramme mit sehr verschiedener Anordnung der Einstichpunkte ergaben und die Indizierung für eine Reihe von Reflexen auf dem Äquator zu keinem Ergebnis führte, wurden die Röntgenaufnahmen für verschiedene Kristallisationen systematisch fortgesetzt, um dieses eigenartige Verhalten aufzuklären. Nur einmal erhielten wir einen Film  $a_h$  (0004), der mit einem solchen des 24-Hydrats der Eisenverbindung vollkommen zur Deckung gebracht werden konnte. Die zusätzlichen, auf allen anderen Filmen beobachteten Reflexionen wurden beim Überdecken der Filme als dem 28-Hydrat zugehörig erkannt, so daß es sich also bei den meisten Kristallen um eine Verwachsung der zwei Hydrate handelt. Demnach sind diese Kristalle aus abwechselnden Lagen der beiden chemisch verschiedenen, aber strukturell ähnlichen Hydrate aufgebaut. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß Drehspektrogramme etwa um die Kante des Rhomboeders  $\{100\}$  nicht nur beiderlei Schichtlinien zeigten, sondern auch eine Divergenz der Einstichpunkte aufweisen, die auf den Unterschied in den Winkeln  $\alpha$  der im Einzelkristall vereinigten beiden Rhomboeder  $\{100\}$  zurückzuführen ist, also eine Folge der Divergenz der Drehachsen ist. Die Existenzbereiche für beide Hydrate müssen so eng sein, daß sie nebeneinander sich bilden können. Die parallel (0004) aufeinandergelegten Schichten sind aber außerordentlich dünn, denn bei der hohen Absorption der Strahlung durch die Wolframatome dürften bei grober Verwachsung immer nur die Reflexionen der zuletzt aufgelegten Schicht auftreten. Man hat es also hier mit einer gesetzmäßigen Verwachsung zu tun und nicht etwa mit einer zufälligen Aggregation. Die Art der Lamellierung und die optische Ähnlichkeit der beiden Komponenten bewirkt, daß die Kristalle optisch homogen bleiben und nur durch Röntgenuntersuchung als ungleichartig aufgebaut erkannt werden können. Weil solche Kristalle ohne diese Prüfung von einheitlichen Individuen nicht zu unterscheiden sind, haben wir es unterlassen eine Analyse durchzuführen. Eine röntgenographische Prüfung der Kristalle für eine Analyse kommt aber wegen der Unbeständigkeit nicht in Betracht.

Zur Erläuterung der oben mitgeteilten Beobachtungen haben wir Filme  $a_h$  (0004) der reinen Hydrate kopiert und einem Film gleicher

Drehungsachse und gleicher Grundfläche für die Schwenkung gegenübergestellt, der die Reflexionen beider Hydrate in Äquator- und Schicht-

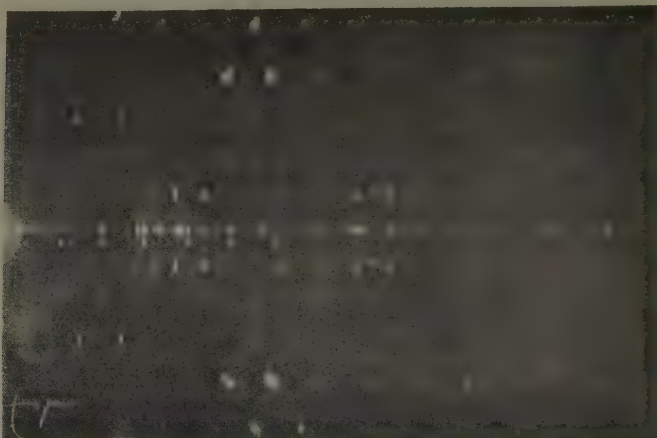


Fig. 1. Drehspektrogramm von Chromsilicowolframat (24-Hydrat) um die hexagonale  $a$ -Achse mit (0001) als Reflexionsfläche. Die Reflexionen 0003, 0006, 0009 usw. sind mit Punkten bezeichnet.

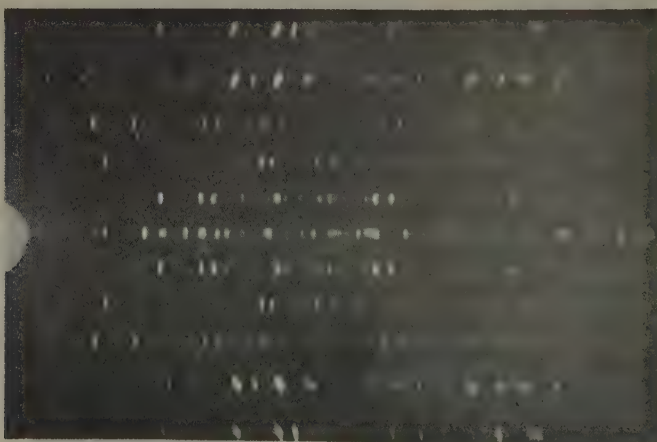


Fig. 2. Chromsilicowolframat (28-Hydrat). Die Reflexionen 0003, 0006, 0009 usw. sind hier enger angeordnet. (Längere  $c$ -Achse!) In der 1. Schichtlinie zeigen sich Unterschiede gegenüber Fig. 1. (Siehe auch S. 385.)

linien zeigt. Wenn diese Beobachtungen richtig sind, so müssen die übereinanderkopierten Filme der reinen Verbindungen demjenigen des



Lamellenkristalls gleich oder mindestens sehr ähnlich sein, wenn man die Unterschiede in den Intensitäten der Reflexionen der Einzelfilme in

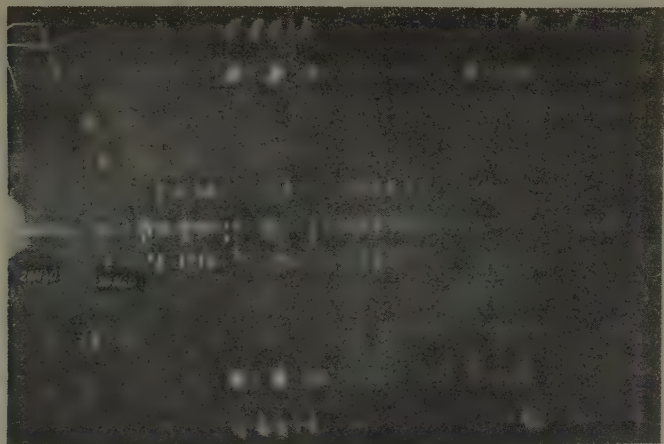


Fig. 3. Drehspektrogramm  $a_h(0001)$  des aus Lamellen der beiden Hydrate aufgebauten Kristalls. Auf Äquator und Schichtlinien treten die Reflexionen beider Hydrate auf.

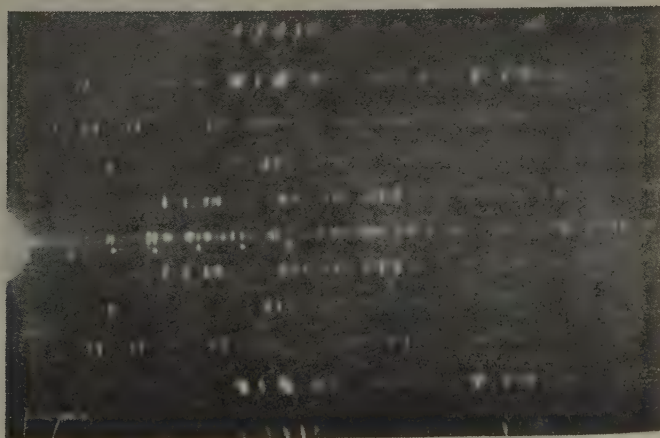


Fig. 4. Dieses Bild wurde durch Aufeinanderkopieren von Fig. 1 und Fig. 2 erhalten. Es ist mit Fig. 3 fast völlig identisch.

Rechnung zieht. Tatsächlich aber kann man von einer Gleichheit der Filme sprechen (Fig. 1—4).

Bei der Durchsicht der Filme des Eisensilicowolframats (28-Hydrat) konnten ebenfalls an einigen Aufnahmen die Reflexionen des niedrigeren Hydrats festgestellt werden, so daß auch hier eine allerdings geringere Tendenz zur Verwachsung vorliegt. Es können also Kristalle der einfachen Kombination  $\{100\} + (111)$  Schichten des niedrigeren Hydrats einlagern, ohne daß es zur Ausbildung des für dieses letztere charakteristischen Rhomboeders  $\{110\}$  kommt.



Fig. 5. Drehspektrogramm  $a_h(0001)$  von Eisensilicowolframat (28-Hydrat). Das Röntgenogramm zeigt die Wirkung der eingelagerten Lamellen des niedrigeren Hydrats.

Die Prüfung der Filme aus verschiedenen Kristallisationen der Aluminiumverbindung ergab, daß hier offenbar ein reproduzierbares reines Hydrat von der Zusammensetzung  $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  vorliegt.

Im folgenden seien die aus den Drehspektrogrammen errechneten Ergebnisse für die Gitterkonstanten des Chromsilicowolframats angegeben:

$a_h$ (aus Schichtlinien abgeleitet)	= 15,60 Å
$c$ (aus Äquatorreflexionen)	= 39,60 Å
$a_r$ { (aus Schichtlinien)	= 16,00 Å
(aus Äquatorreflexionen)	= 15,98 Å
(aus den hexagonalen Gitterkonstanten ber.)	= 15,97 Å
$P_{[110]}$ (aus Äquatorreflexionen)	= 22,30 Å
$d_{(100)}$	= 12,80 Å
$d_{(110)}$	= 11,15 Å
$d_{(0001)}$	= 13,20 Å

Als endgültiger Wert für die Kante des Rhomboeders {100} ergibt sich

$$a_r = 15,98 \text{ \AA}$$

$$\text{zugehöriger Winkel } \alpha = 58^\circ 32'.$$

Das spezifische Gewicht der Kristalle ist wegen der lamellaren Verwachsung mit dem 28-Hydrat Schwankungen unterworfen. Der Versuch,  $s$  aus der molekularen Einheit und den Gitterkonstanten zu berechnen, führt zu dem Ergebnis  $s = 4,01$  (für das 24-Hydrat), doch sei vermerkt, daß dieser Wert wegen des nicht genau bestimmbaren Wassergehalts der Kristalle nur in erster Annäherung richtig ist. Umgekehrt ergibt sich für die Molekülzahl in der strukturellen Einheit unter Verwendung der Formel  $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$  und  $s_{\text{exp.}} = 3,97$   $Z = 1,98$ . Das zur Berechnung verwendete experimentell bestimmte spezifische Gewicht ist aus den oben erwähnten Gründen sicherlich etwas zu niedrig. Das Ergebnis für  $Z$  erweist aber die Annäherung an die wirklichen Verhältnisse. Der niedrigste für den Wassergehalt aufgefundene Wert von 13,57% entspricht einem 25-Hydrat. Wegen der Analogie mit der Eisenverbindung ist aber diesem Hydrat die Formel  $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$  zuzuweisen.

Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Gitterdimensionen (in Å) für die untersuchten Silicowolframate des Aluminiums, Eisens und Chroms läßt sich ersehen, daß die 28-Hydrate untereinander nahezu völlig isomorph sind. Die Differenzen zwischen den Gitterkonstanten liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Erscheinung, daß die nicht unbeträchtliche Verschiedenheit im Ionenradius von  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  kaum eine meßbare Veränderung in den Gitterdimensionen der zugehörigen Salze bewirkt, läßt sich dadurch erklären, daß der Gitterbau solcher Verbindungen von den großen komplexen Anionen bestimmt wird, während die Kationen nur einen unbedeutenden Bruchteil des Totalvolumens ausmachen.

	$P_{\{100\}}$	$P_{\{110\}}$	$\alpha_{\{100\}}$	$\alpha_{\{110\}}$	$d_{\{100\}}$	$d_{\{110\}}$	$a_h$	$c_h$	$d_{\{0001\}}$
$AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	16,45	—	56°18'	—	12,80	—	15,56	41,35	13,78
$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	16,46	—	56 30	—	12,82	—	15,60	41,36	13,79
$CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	16,47	—	56 14	—	12,77	—	15,58	41,32	13,77
$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 ? H_2O$	15,96	22,35	58 32	88°44'	12,80	11,17	15,60	39,80	13,27
$CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 ? H_2O$	15,98	22,30	58 32	88 44	12,80	11,15	15,60	39,60	13,20

In einer späteren Veröffentlichung wird zu der Frage über die Grenzen der Isomorphieerscheinungen an Hand reicheren Materials

Stellung genommen werden. Die niedrigeren Hydrate der Chrom- und Eisenverbindung sind ebenfalls in hohem Grade isomorph, doch macht sich gegenüber den 28-Hydraten der Ausfall von 8—40 Molekülen Wasser im Elementarkörper in der Verkürzung der hexagonalen *c*-Achse um etwa 4% bemerkbar. Die zugleich auftretende Verkürzung der Rhomboederkante ist allein die Folge der Vergrößerung des Winkels  $\alpha$ . Die Dimensionen der Grundfläche der hexagonalen strukturellen Einheit bleiben aber für beide Hydratstufen gleich; der Einbau der  $H_2O$ -Molekeln bewirkt also lediglich eine vertikale Ausweitung des Gitters, gekennzeichnet durch die Veränderung in den Gitterabständen  $d_{(0001)}$  und des Winkels  $\alpha$ . Die Abstände  $d_{(100)}$  der Rhomboederflächen bleiben für beide Hydratstufen gleich, denn bei der starken Neigung dieser Flächen gegen die Basis wird die nach der Vertikalen gerichtete Ausweitung des Gitters nicht mehr wirksam.

Es ergibt sich also, daß die Vertreter beider Gruppen auch unter sich weitgehend isomorph sind. Den gleichen Bauplan besitzen auch das 24-Hydrat der Silicowolframsäure, die kubisch kristallisierenden Silicowolframate und Silicomolybdate von Aluminium, Eisen und Chrom, und auch das oktaedrische 30-Hydrat der Phosphorwolframsäure, was bereits oben angedeutet wurde. Es sei aber noch angefügt, daß die in der Literatur immer wieder auftauchende Feststellung, daß die eben erwähnte Phosphorwolframsäure  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  mit den pseudokubischen 31-Hydraten der Silico- oder Borwolframsäure isomorph ist, nicht zutrifft. Diese Stoffe besitzen ganz verschiedene strukturelle Einheiten<sup>1)</sup>.

### Zusammenfassung.

Den höheren Hydraten der Silicowolframate dreiwertiger Metalle kommt auf Grund röntgenographischer und chemischer Untersuchungen eine molekulare Einheit von der allgemeinen Zusammensetzung  $Me^{III}H(SiW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$  zu. Die von G. Wyruboff und de Maignac vorgeschlagenen Formeln  $Me_4^{III}(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot nH_2O$  gründen sich zwar auf die Ergebnisse ihrer Analysen, stehen aber wegen der unwahrscheinlichen Molekülgrößen mit dem röntgenographischen Befund in Widerspruch. Die von uns durchgeführten Analysen von Aluminiumsilicowolframat bestätigen die aus der Bestimmung der strukturellen Einheit abgeleitete Formel, die auf die anderen Verbindungen sinngemäß anzuwenden ist. Bei den Kristallisationsversuchen wurden drei neue Hydrate aufgefunden: eine dem Aluminiumsilicowolframat analoge

1) Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 402.



Eisenverbindung, ferner zwei niedrige Hydrate von Chrom- und Eisen-silicowolframat, die in ihrer Kristallform der trigonal kristallisierenden Kieselwolframsäure  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$  völlig isomorph sind. Der genaue Wassergehalt dieser Verbindungen konnte wegen der lamellaren Verwachsung mit den 28-Hydraten nicht ermittelt werden; wahrscheinlich kristallisieren sie mit 23—24 Molekülen Wasser. Die optisch nicht erkennbare Verwachsung beider Hydrate parallel (0001) macht sich in den Drehspektrogrammen bemerkbar. Die Fig. 1 und 2 zeigen Röntgenogramme der reinen Hydrate (Film 1 und 2); Fig. 3 jenes des aus Lamellen aufgebauten Kristalls (Film 3). Fig. 4 endlich, die durch Übereinanderkopieren von Film 1 und 2 erhalten wurde und mit Fig. 3 fast vollkommen identisch ist, beweist die Annahme eines aus dünnen Lamellen der beiden Hydrate aufgebauten Kristalls. Zum Schluß werden die beiden Gruppen von Hydraten miteinander verglichen und auf Grund bereitliegender weiterer Untersuchungen die Beziehungen zu anderen Heteropolyverbindungen kurz angedeutet.

Herrn Prof. Dr. B. Goßner, der mir die Anregung zu der Untersuchung der Heteropolysäuren gab und mir in liebenswürdiger Weise zu diesem Zweck die Mittel des Mineralogischen Instituts zur Verfügung stellte, bin ich zu Dank verpflichtet.

Eingegangen den 3. Januar 1936.

# Historisches und Systematisches zum Gebrauch des »Reziproken Gitters« in der Kristallstrukturlehre.

Von P. P. Ewald<sup>1)</sup> in Stuttgart.

In einer Reihe von neueren Darstellungen wird das reziproke Gitter als von mir eingeführt bezeichnet. Dies ist richtig für den Spezialfall der orthogonalen Kristallsysteme, für den die Röntgeninterferenzerscheinungen in meiner Arbeit<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1913 »in einem Gitter mit den Teilungen  $\pi/a$ ,  $\pi/b$ ,  $\pi/c$  (»reziprokes Gitter«) diskutiert werden ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  halbe Translationen des Gitters). Von der gleichen Konstruktion mache ich in einer weiteren Arbeit<sup>3)</sup> desselben Jahres Gebrauch.

Die — damals durchaus nicht naheliegende — Erweiterung auf schiefwinklige Gitter wurde später im Jahre 1913 von M. v. Laue<sup>4)</sup> vorgenommen unter Neuerfindung des ihm nicht bekannten, aber schon von W. Gibbs<sup>5)</sup> eingegeführten Begriffs der reziproken Vektorsysteme. Damit war für die Geometrie der Interferenzerscheinungen beliebiger Kristalle die genügend allgemeine Grundlage geschaffen und die vektorielle Auflösung der Interferenzgleichungen für die drei Gittergeradenscharen (Lauesche Gleichungen) ermöglicht<sup>6)</sup>. Das reziproke Gitter wurde in jener Zeit sowohl von mir als von Laue rein als eine Hilfskonstruktion zur Veranschaulichung der Interferenzen betrachtet — wovon der Faktor  $\pi$  in meiner oben angeführten Definition und die Einbeziehung der Wellenlänge  $\lambda$  in die Lauesche Definition des Vektors  $\mathbf{h}$ <sup>6)</sup>

$$\mathbf{h}/\lambda = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$$

zeugt.

Die Auffassung, daß das reziproke Gitter — unabhängig von jeder Interferenzerscheinung — eine dual-geometrische Beschreibung des

1) Die Veranlassung zu dem ersten Teil dieser Note ist ein Brief Herrn v. Laues, in dem er eine zu geringe Beachtung seines Anteils an der Einführung des reziproken Gitters in der neueren Literatur beanstandet. Die folgende historische Darlegung hat sein Einverständnis gefunden.

2) Ewald, P. P., Physik. Z. 14 (1913) 465.

3) Ewald, P. P., Physik. Z. 14 (1913) 1038.

4) Laue, M. v., Mitteilung auf dem Solvaykongreß 1913, S. 75, veröffentlicht 1921; Festschrift der Dozenten der Universität Zürich, 1914; Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik 11 (1917) 308.

5) Gibbs, J. W., Vector Analysis, Privatdruck der Vorlesung, New Haven 1881 und 1884; abgedruckt in seinen Ges. Werken, 1. Aufl. 1906, 2. Aufl. 1928. Siehe auch Wilson, E. B., Vector Analysis . . . founded upon the Lectures of J. W. Gibbs, New York und London 1901.

6) Laue, M. v., Encyclop. d. math. Wiss. V, 24 S. 464. 1915.

Gitters nach Netzebenen statt nach Gitterpunkten bedeutet; ferner die sich hieraus ergebende Trennung der Gittergrößen (z. B. Fahrstrahl  $\mathfrak{h} = h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3$  im reziproken Gitter) von den wellenkinematischen Größen ( $\lambda$ ); schließlich die aus dieser Auffassung sich ergebende Erweiterung der Beschreibung auf Kristallgitter mit beliebiger Basis durch die Einführung von Gewichten im reziproken Gitter und der enge Zusammenhang dieser gittergeometrisch bedingten Erweiterung mit der Fourierzerlegung der Massenverteilung und dem Strukturfaktor und somit den Intensitäten der Röntgeninterferenzen — diese Punkte finden sich erstmals in meiner Arbeit<sup>1)</sup> »Das reziproke Gitter in der Strukturtheorie« von 1921.

Hierdurch dürfte klargestellt sein, daß, je nachdem welcher der drei Punkte

- a) Darstellung der Interferenzgeometrie in einem reziproken Gitter,
- b) Aufstellung eines für alle Kristallsysteme ausreichenden reziproken Gitters,
- c) Auffassung des reziproken Gitters als geometrisch duales Gegenstück zum Kristallgitter und Erweiterung dieser Beschreibung auf Kristalle mit Basis

gerade betont werden soll, das Verdienst an der Aufstellung der Begriffe bald mehr mir, bald mehr Herrn v. Laue zukommt. In Anbetracht dessen, daß wir beide die Freude erleben konnten, zu sehen, daß unsere gemeinsame Schöpfung mehr und mehr zum Allgemeingut der Strukturforscher geworden ist, möchte ich meinen, daß die Namen und Originalzitate auf unsere alten Arbeiten sich in den meisten Fällen überhaupt erübrigen.

Mit dem Namen »reziprokes Gitter« werden in der Literatur auch solche Gitter bezeichnet, die dem besprochenen, aus den Gibbsschen reziproken Vektoren aufgebauten geometrisch ähnlich, aber von ihm durch Faktoren unterschieden sind<sup>2)</sup>. Je nach dem Verwendungszweck werden dabei teils ungeometrische Faktoren (z. B.  $\lambda$ ), teils geometrische Faktoren (z. B. Potenzen des Zellvolumens) zugefügt.

So empfehlenswert solche Änderungen z. B. für die routinemäßige Auswertung von Interferenzaufnahmen sein mögen, so sind sie doch für die allgemeine Definition des reziproken Gitters abzulehnen. Denn seiner Auffassung als geometrischem Gebilde, das allein durch das Kristallgitter bedingt ist, widerspricht die Verbindung mit fremdartigen Fak-

1) Ewald, P. P., Z. Kristallogr. **56** (1921) 429.

2) Z. B. Schiebold, E., Die Drehkristallmethode, Fortschr. d. Miner., Krist. u. Petrogr. **11** (1927), insbes. S. 166 (Faktor: halber Kameraradius mal Wellenlänge). Niggli, P., Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VII, 1.

toren wie  $\lambda$ ; und ferner besitzt es nur in der ursprünglichen Form auf Grund der Gibbsschen reziproken Vektoren die reziproken und dualen Eigenschaften, die wesentlich sind für die Ko- und Kontravarianz bei Transformationen, für die Verwendung bei schiefwinkliger Komponentenbildung an einem Vektor, für die Fourieranalyse usw. Um nicht verschiedenartiges durcheinanderzubringen, sollte daher nichts an der Definition des reziproken Gitters auf Grund der Gibbsschen reziproken Vektoren geändert werden.

Hingegen wäre an einer anderen Stelle der Darstellungen der Interferenztheorie eine Änderung erwünscht: es wäre schön, aus dem Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{f}$  der Röntgenwelle den Faktor  $2\pi$  herauszunehmen und als Ausbreitungsvektor  $\mathbf{I} = \mathfrak{f}/2\pi$  mit  $|\mathbf{I}| = 1/\lambda$  (Wellenzahl pro Längeneinheit) einzuführen<sup>1)</sup>. Dann würde aus der Fundamentalgleichung der Röntgeninterferenzen

$$\text{statt bisher: } \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda \mathfrak{h} \quad \text{hinfort: } \mathbf{I} - \mathbf{I}_0 = \mathfrak{h}.$$

Die neuen Ausbreitungsvektoren  $\mathbf{I}$  sind direkt die in der Konstruktion mit der Ausbreitungskugel benötigten Größen, während  $\mathfrak{s}$  und  $\mathfrak{s}_0$  als bloße Einheitsvektoren der Richtung eine hinreichende Kennzeichnung der Welle mit ihren kinematischen Eigenschaften überhaupt nicht geben können. Die ebene Welle selbst wäre unter Ersatz der bisher meist benutzten Kreisfrequenz  $\omega$  durch die »Schwingungszahl«  $\nu$  (Anzahl Schwingungen in der Zeiteinheit) zu schreiben

$$e^{2\pi i(-\mathfrak{r} + (\mathfrak{f}\mathfrak{r}))} \quad \text{statt bisher } e^{-i\omega t + i(\mathfrak{f}\mathfrak{r})}.$$

Hier steht das  $2\pi$  an der richtigen Stelle, nämlich dort, wo es die Periodizität der Exponentialfunktion bedeutet, statt daß es künstlich — zur abkürzenden Schreibweise — in die Frequenz und den Ausbreitungsvektor gesteckt wird, wo es physikalisch nur verwirrend ist.

Es handelt sich bei diesen Fragen um Stilunterschiede, ähnlich wie sie zwischen den gewöhnlichen und den rationellen elektrischen Maßsystemen bestehen. Man sollte um der ästhetischen Abrundung willen — die auch den durchsichtigeren Aufbau der Formeln bedeutet — die  $2\pi$ -Faktoren dorthin stecken, wo sie etwas bedeuten und sie vermeiden, wo sie irreführen. Darum: in der Schreibweise periodischer Vorgänge keine Scheu, trotz der etwas größeren Schreibarbeit die  $2\pi$ 's hervortreten zu lassen!

1) Der Buchstabe  $\mathbf{I}$  wird hier zum Unterschied von dem bisher gebräuchlichen  $\mathfrak{f}$  benutzt. Es wird kaum Verwirrung bereiten, später wieder den Ausbreitungsvektor auf Grund der abgeänderten Definition mit  $\mathfrak{f}$  zu bezeichnen, falls nur an einer Stelle der Wellenansatz vollständig angegeben wird.

Eingegangen den 9. Januar 1936.



## Atom- und Ionenwirkungsradien II.

Von E. Herlinger in Rehoboth-Palästine.

(Atom- und Ionenwirkungsradien werden verglichen. Gesetzmäßigkeiten der Radien der nicht edelgasartig gebauten Ionen abgeleitet.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurden einfache theoretische Beziehungen zwischen den Radien der Atome und der Kationen vom Edelgastyp<sup>2)</sup> beschrieben. Diesen Gesetzmäßigkeiten lassen sich weitere anreihen, die für andere Kationentypen und Atome Geltung besitzen.

Bei solchen Radienvergleichen muß man sich darüber klar bleiben, daß die Genauigkeit der Radienbestimmung auf einige Prozente beschränkt ist (s. Tab. I) und daß eine größere Anzahl Faktoren den Absolutwert der Radien mitbestimmen<sup>3)</sup>. »Kommensurable« Daten bedürfen eingehender Auswahl und Kritik<sup>4)</sup>.

Tabelle I. Prozentische Differenzen der Radienwerte.

(Bezogen auf den Minimalwert der in der Literatur vorhandenen zuverlässigen Daten.)

Es schwanken die Radienwerte

von	um Prozent
<i>Be, Na, Mg, Se, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Rb, Zr, Nb, Cs, Hf, Ta, W,</i> <i>Th; Fe<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup></i>	1—3
<i>Li, Ne, K, Se, Kr, M, X; O<sup>2-</sup>, Cd<sup>2-</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Te<sup>2-</sup>, Ba<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup></i>	3—6
<i>Ga, Sb, U; Ca<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup></i>	7—9
<i>Ca, As, Bi; Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>3+</sup></i>	10—20
<i>H<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, (V<sup>5+</sup>), (Cr<sup>6+</sup>)</i>	um mehr als 20%

14 Radien 10% Schwankung, 39 Radien zwischen 1—9% Schwankung, Rest 1% Schwankung. Eingeklammert sind zweifelhafte Bestimmungen.

1) Z. Kristallogr. 80 (1935) 464.

2) Über Ionen vom Edelgastyp siehe etwa Handbuch der Physik (Springer) 24, II, 923ff.

3) Diese Faktoren sind zusammenfassend diskutiert in: Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze VII und VIII, Oslo 1926; Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 15, II (1931) 73. Haegg, G., Z. physik. Chem. (B) 12 (1930) 33. Herlinger, E., Z. Kristallogr. 62 (1925) 454. Niggli, P., Z. Kristallogr. 74 (1930) 375; 75 (1930) 228; 76 (1930) 235; 77 (1931) 140. Neuburger, M. C., Z. Kristallogr. (A) 80 (1931) 103. Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 763; Z. Kristallogr. 67 (1928) 377 u. 69 (1929) 34. Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. (A) 80 (1931) 137.

4) Siehe diesbezüglich insbesondere V. M. Goldschmidt, l. c., E. Herlinger, l. c., P. Niggli, l. c., W. H. Zachariasen, l. c., sowie Artikel Grimm-Wolff im Handbuch der Physik (Springer).

Für die vorliegenden Betrachtungen rein geometrischer Art genügt die übliche Genauigkeit und ist es auch zulässig, Atom- mit Ionenradien zu vergleichen. Es sei nur der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, daß mit ein wesentlicher Radiusfaktor der Temperaturzustand des Gitters ist. Auf diesen Umstand wurde meines Wissens noch nicht Rücksicht genommen<sup>1)</sup>. Es ist dies aber verhältnismäßig leicht einzusehen. In den Begriff Ionen- oder Atomradius geht im wesentlichen die Vorstellung ein, daß die Nachbarn eines bestimmten Ions oder Atoms nicht beliebig nahe an dieses herankommen, sondern daß unter den normalen Verhältnissen im Kristall ein Gebiet abgegrenzt ist, das vom Nachbarn praktisch nicht betreten wird, d. h. daß die Nachbarelektronenwolken von der Elektronenhülle des Ions oder Atoms am Eintritt verhindert werden. Durch die thermische Bewegung des Ions wird dieses verbotene Gebiet im Zeitmittel räumlich aus»geschmiert«. Der thermische »Ausdehnungskoeffizient« ist für die verschiedenen Atomradien usw. verschieden<sup>2)</sup>. Allgemein wird sich schematisch das Bild der Figuren 1 und 2 ergeben. Die Randgebiete der Nachbarn werden sich teilweise überdecken. Trotzdem findet eine Vergrößerung der Radien statt. — Man muß infolgedessen bei Radienvergleichen auch auf die Möglichkeit thermischer Ausdehnungskoeffizienten Rücksicht nehmen.

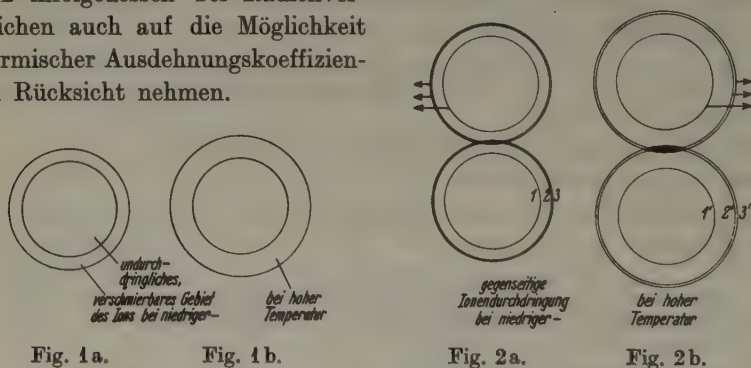


Fig. 1. Ionenradius bei tiefer und bei hoher Temperatur.

Fig. 2. Gegenseitige Ionendurchdringung bei verschiedenen Temperaturen.

1) In einer nachfolgenden kurzen Notiz soll der Einfluß des Temperaturzustandes auf den Radius untersucht werden.

2) Damit werden die Radienquotienten (siehe V. M. Goldschmidt l. c.) bei hoher und tiefer Temperatur verschieden. Dies vermag die Entstehung mancher polymorpher Modifikation verständlich zu machen. Desgleichen ermöglicht dies die Deutung der öfters zu beobachtenden Erscheinung, daß bestimmte Ionen nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls stabil in ein Gitter eingebaut werden können. So z. B. das Kaliumion in manchen Silikaten.

Der Wert der Radienvergleiche liegt überhaupt nicht darin, eine im physikalischen Sinn »zutreffende Deutung« der Raumeinnahme der Ionen und Atome zu liefern. Dafür ist die ganze Radienvorstellung im physikalischen Sinne eine zu »dunkle Angelegenheit«. Der Wert der Radien liegt vielmehr auf einem rein praktischen Gebiet, indem man erfahrungsgemäß sehr viel Aussagen gewinnen kann über die strukturellen Anordnungsmöglichkeiten der Bausteine in einem Kristall.

Von diesem Standpunkte aus hat lediglich die Frage einen Sinn, bis zu welchem Umfang der Bau der Atom- und Ionenperipherie sich in dem räumlichen Effekt der Radiusbildung geltend macht. Aus der Beantwortung dieser Frage kann dann vielleicht ein Hinweis abgeleitet werden dafür, wie weit bei kristallographischen Problemen von Radien Gebrauch gemacht werden darf. Hier soll lediglich die Frage aufgeworfen werden, ob die Ionen- und Atomperipherie und in welchem Umfang sie radienbildend ist.

Einen Hinweis hierfür bringen bereits die empirischen Daten der vorausgegangenen Mitteilung (l.c.). Daß Atom- und Ionenradien der edelgasartigen Kationen weitgehend parallel gehen und somit das schematische Bild der Fig. 3 und nicht das der Fig. 4 liefern, kann nur dann verstanden werden, wenn die Ionenperipherie in großem Umfang zum Radius beiträgt und nicht allein die Valenzelektronen. Die letzteren liefern hier offenbar nur einen Radiusanteil von 0,8 Å.

Andererseits ist zu auffällig, daß die schätzungsweise Größe aller Kationen dieses Types mit einer Kationenwertigkeit von 4-5-6-7 positiven Valenzen in jeder Periode nahezu mit der Kationengröße des Kohlenstoffhomologen übereinstimmen — und stets maximal diese Größe hat (wahrscheinlich aber ein wenig geringer ist).

Dies führt zu dem Schluß, daß die periphere Elektronenwolke — im weiteren Verlauf abgekürzt »Außenschicht« genannt — beim Kohlenstoffhomologen praktisch auf ein Minimumanteil kondensiert ist. Ein absolutes Minimum dieser Kondensation ist indessen ausgeschlossen, da ja das Kernfeld mit der Ordnungszahl weiter zunimmt und aus spektro-

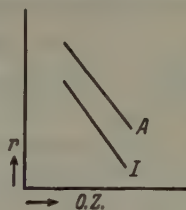


Fig. 3.

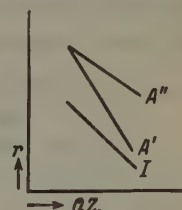


Fig. 4.

Fig. 3. Radienvergleich der edelgasartig gebauten Kationen mit den entsprechenden Atomradien.  $A$  = Atomradien,  $I$  = Ionenradien,  $O.Z.$  = Ordnungszahl,  $r$  = Radius.

Fig. 4.  $A'$ ,  $A''$  = Atomradien,  $I$  = Ionenradien,  $O.Z.$  = Ordnungszahl,  $r$  = Radius. Der wirkliche Gang der Radienkurven entspricht nicht dieser Figur, sondern Figur 3.

skopischen Daten bekannt ist<sup>1)</sup>, daß die Elektronenwolke zwischen Kern und Peripherie nicht völlig abschirmen kann.

Damit stehen wir zunächst vor zwei Aufgaben. Wie groß ist der Radiusanteil der Außenschicht beim Kohlenstoffhomologen, und in welchem Umfang kann er in weiterem Verlauf mit zunehmender Ordnungszahl kondensiert werden?

Die Beantwortung der Frage nach dem Radiusanteil der Außenschicht des Kohlenstoffhomologen ergibt sich unmittelbar aus dem Radiusvergleich der verschiedenen Kohlenstoffhomologen. Sie unterscheiden sich ja lediglich durch ihre Außenschicht. In der genannten Mitteilung wurde gefunden, daß der Radiusunterschied jeweils 0,2 Å beträgt. Diese Radiusdifferenz von 0,2 Å entfällt lediglich auf den Anteil der Außenschicht. Deren weitere Kontraktion läßt sich nur gemeinsam mit der Kontraktion der ganzen Ionen verfolgen. Man findet, daß das zweite vierwertige Kation einer großen Periode (Tab. II) gegenüber dem ersten

Tabelle II. Radien der vierwertigen Kationen der vierten Vertikalspalte des periodischen Systems.

1. Peri- ode	Diffe- renz	2. Peri- ode	Diffe- renz	3. Peri- ode	Diffe- renz	4. Peri- ode	Diffe- renz	5. Peri- ode
C 0.2 Å	0.2	Si 0.39	25	Ti 0.64	23	Zr 0.87	15	Ce 1.02
Differenz				0.20		0.13		0.18
				Ge 0.44		Sn 0.74		Hf?
								Pb 0.84

Tabelle III. Kationenradien der seltenen Erden.

dreiwertiges Kation von	Radius	Differenzen	vierwertiges Kation	Radius	Differenzen
La	1,22 Å	0.04 Å			
Ce	1,18		Ce	1,02	0,02 Å
Pr	1,16	1	Pr	1,00	
Nd	1,15	2			0,11 ~ 5 · 0,02
Il	1,13	0			
Sm	1,13	2			
Gd	1,11	2			
Tb	1,09	2	Tb	0,89	
Dy	1,07	2			
Ho	1,05	1			
Er	1,04	0			
Tm	1,04	4			
Yb	1,00	1			
Cp	0,99				

Mittel 0,02 Å

1) Siehe etwa A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.



vierwertigen Kation eine Radiusabnahme um  $0,2 \text{ \AA}$  zeigt. Die Differenz der Ordnungszahlen beider Ionen ist 10. Infolgedessen folgt darauf eine mittlere Kontraktion des gesamten Ions von Stelle zu Stelle im periodischen System im Betrag von  $0,02 \text{ \AA}$ . Zu dem gleichen Wert gelangt man, wenn man die Radien gleichwertiger Ionen vergleicht, die nach den sonstigen Erfahrungen in der Atomphysik stark kondensiert sind. Dieses ist bei den Ionen der seltenen Erden der Fall (Tab. III). Man sieht bei den dreiwertigen bis vierwertigen Kationen dieser Elemente immer wieder die Differenz von  $0,02 \text{ \AA}$  auftreten.

Danach zeigen sich zwei wesentliche Faktoren der Radiusbildung. Einmal steuert von vornherein die Außenschicht sowohl im Ion wie im Atom (Fig. 5) mindestens bis zum vierwertigen Ion des Kohlenstoffhomologen einen Radiusanteil von  $0,2 \text{ \AA}$  bei, und dann werden die ganzen Kationen pro Stelle im periodischen System mit zunehmender Ordnungszahl um etwa  $0,02 \text{ \AA}$  kontrahiert.

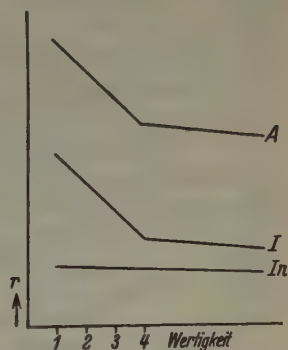


Fig. 5.

Die Außenschicht nimmt aber offenbar in den ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen vom Edelgastyp noch einen erheblich größeren Radiusanteil ein. Aus den tabellarischen Daten (Tab. IV) folgt für den Radiusanteil das Schema der Tab. V. Die Außenschichtsanteile sinken demnach von  $0,8 \text{ \AA}$  beim Alkaliion auf  $0,2 \text{ \AA}$  beim vierwertigen Kation des Kohlenstoffhomologen ab. Die Interpretation dieser Erscheinung läßt sich exakt wohl schwer geben. Im prinzipiellen dürfte

Atom- und Ionenradien (Kationen) in einer kleinen Periode.

$A$  = Atomradien,

$I$  = Kationenradien mit Außenschicht,

$In$  = Kationenradien ohne Außenschicht.

Tabelle IV. Kationenradien.

Einwertiges Kation	<i>Li</i> 0,78	<i>Na</i> 0,98	<i>K</i> 1,33	<i>Rb</i> 1,49	<i>Cs</i> 1,65
Differenz	0,44	0,20	0,27	0,22	0,22
Zweiwertiges Kation	<i>Be</i> 0,34	<i>Mg</i> 0,78	<i>Ca</i> 1,06	<i>Sr</i> 1,27	<i>Ba</i> 1,43
Differenz	?	0,21	0,23	0,21	0,21
Dreiwertiges Kation	<i>B</i> ?	<i>Al</i> 0,57	<i>Se</i> 0,83	<i>Y</i> 1,06	<i>La</i> 1,22
Differenz	?	0,18	0,19	0,19	0,20
Vierwertiges Kation	<i>C</i> 0,2	<i>Si</i> 0,39	<i>Ti</i> 0,64	<i>Zr</i> 0,87	<i>Ce</i> 1,02

Tabelle V. Radiananteile der Außenschicht.

Wertigkeit des Kations	1	2	3	4
Radiusanteil der Außenschicht	$0,8 \text{ \AA}$	0,6	0,4	0,2

sie darin liegen, daß die Überschußladungen des Kations bei der in relativ großer Entfernung befindlichen Außenschicht zunächst nur geringe Kontraktionen hervorrufen können und erst bei einer erheblichen positiven Überschußladung die Außenschicht stark kontrahiert wird. Der Gleichgewichtszustand zwischen der Anziehung von Kern und negativer Hülle und der gegenseitigen Abstoßung innerhalb der Elektronenwolke kommt im räumlichen Effekt offenbar in der Weise zum Vorschein, daß pro effektiver Überschußladung eine Kontraktion von  $0,2 \text{ \AA}$  in der Außenschicht auftritt.

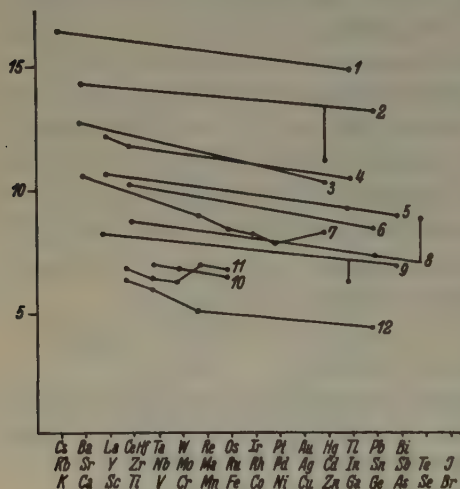


Fig. 6. Kationenradien der 3., 4. und 5. Periode.

- 1:  $Cs^+$ ,  $Tl^+$
- 2:  $Ba^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$
- 3:  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$
- 4:  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Th^{3+}$
- 5:  $Y^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$
- 6:  $Ce^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$
- 7:  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$
- 8:  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Te^{4+}$
- 9:  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $As^{3+}$
- 10:  $Nb^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Ru^{4+}$
- 11:  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$
- 12:  $Ti^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ .

Wenn diese Verringerung des Radiusanteiles tatsächlich eine Funktion dieser effektiven positiven Überschußladung ist, dann muß diese lineare Radiusabnahme als eine erste Annäherung aufgefaßt werden. In erster Annäherung ist denn auch tatsächlich allgemein dieses Verhalten bei den Kationen zu beobachten.

Des weiteren muß man fordern, daß auch bei den Kationen von anderem als Edelgastyp in gleicher Weise die Überschußladung radiusbestimmend wirkt. Insbesondere muß man annehmen, daß die Ionen gleicher Wertigkeit in der gleichen Periode ungefähr gleichen Radius haben und sich lediglich dadurch unterscheiden, daß entsprechend der Ordnungszahl die Radien um entsprechende Vielfache von  $0,02 \text{ \AA}$  differieren. Auch dies ist weitgehend erfüllt, wie aus den Tabellen VI, VII, VIII und den Figuren 6 und 7 folgt.

Diese zweite Forderung kann wegen der bekannten feinbaulichen Unterschiede<sup>1)</sup> im Elektronenfeld der Peripherie innerhalb der einzelnen

1) Siehe Handbuch der Physik (Springer). Artikel Grimm-Wolff.

Perioden nur angenähert erfüllt sein. Geringe Abweichungen sind zu erwarten. Nur bei Nachbarionen gleichen Baues muß eine strenge Erfüllung der Regel stattfinden, und dieses wird durch das Tabellenmaterial auch völlig bestätigt.

Aus der guten Übereinstimmung zwischen den Radien, die man auf Grund dieses einfachen Modells zu erwarten hat und den empirischen Radien folgt, daß die atom-theoretisch interessanten Züge im Bau der Peripherie der Atome und Ionen nur eine untergeordnete Rolle bei der Radiusbildung spielen. So ist es z. B. bei der Radius-

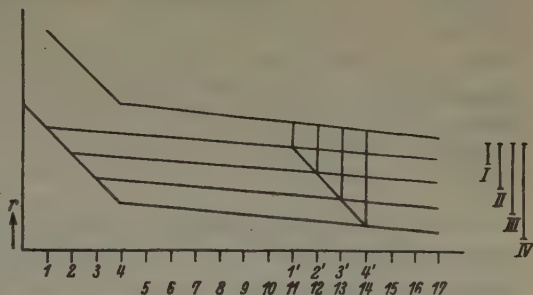


Fig. 7. Gang der Atom- und Ionenradien in einer großen Periode.

I, II, III, IV: Radiusdifferenz zwischen Atomradius und Radius eines 1-, 2-, 3-, 4-wertigen Kations,  $r$  = Radius,

oberste Kurve: Atomradien, zweite Kurve: Radien der einwertigen Kationen, dritte Kurve: Radien der zweiwertigen Kationen usw.,

1, 2, 3, 4: edelgasartig gebaute Kationen,

1', 2', 3', 4': zweite Gruppe 1-, 2-, 3-, 4-wertiger Kationen.

bildung belanglos, ob das Kation frei von Valenzelektronen ist (Kation vom Edelgastyp) oder noch einen Teil seiner Valenzelektronen hat, wie z. B. das einwertige Thalliumion oder das zweiwertige Kation des Mangans oder des Bleis. Für alle Ionen gilt das gleiche Schema, wie es in Fig. 7 aufgestellt ist.

Tabelle VI. Radien gleichwertiger Kationen in der 3. Periode.

Ordnungszahl	20	25	26	27	28	30	21	22	23	24	25	26
Element	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Wertigkeit	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
Radius	1,06	0,91	0,83	0,82	0,78	0,83	0,83	0,69	0,65	0,64	0,70	0,67

Ordnungszahl	31	33	22	23	25	32
Element	Ga	As	Ti	V	Mn	Ge
Wertigkeit	3	3	4	4	4	4
Radius	0,62	0,69	0,64	0,61	0,52	0,44

Tabelle VII. Radien gleichwertiger Kationen in der 4. Periode.

Ordnungszahl	37	47	38	48	39	45	49	51	40	41	42	44	50	52
Element	Rb	Ag	Sr	Cd	Y	Rh	In	Sb	Zr	Nb	Mo	Ru	Sn	Te
Wertigkeit	1	1	2	2	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4
Radius	1,49	1,13	1,27	1,03	1,06	0,68	0,92	0,90	0,87	0,69	0,68	0,65	0,74	0,89

Tabelle VIII. Radius gleichwertiger Kationen in der 5. Periode.

Ordnungszahl	56	80	82	57	58	59	60	71	81
Element	<i>Ba</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Cp</i>	<i>Tl</i>
Wertigkeit	2	2	2	3	3	3	3	3	3
Radius	1,43	1,12	1,32	1,22	1,18	1,16	1,15	0,99	1,05

Ordnungszahl	58	59	65	74	76	77	82		
Element	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Tb</i>	<i>W</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pb</i>		
Wertigkeit	4	4	4	4	4	4	4		
Radius	1,02	1,00	0,89	0,68	0,67	0,66	0,84		

Die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten legt es nahe, die Extrapolation der angestellten Überlegungen auf die Atomradien zu versuchen. Man kann diese ja als Kationen mit der Ladung Null betrachten.

Aus den Kationenradien folgen die Radienunterschiede zwischen

vierwertigem Kation—Atom zu	$4 \cdot 0,2 = 0,8 \text{ \AA}$
dreiwertigem	» » $3 \cdot 0,2 = 0,6 \text{ \AA}$
zweiwertigem	» » $2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ \AA}$
und einwertigem	» » $1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ \AA}$

Aus der Tab. IX ist zu ersehen, daß in der Tat eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung immer dann zu beobachten ist, wenn die Kationen nicht zum Edelgastyp gehören. Bei Kationen vom Edelgastyp ist die Radiusdifferenz zwischen Ionen und Atom auffälligerweise konstant  $0,8 \text{ \AA}$ . Hierfür ist eine einfache Deutung nicht zu geben.

In allen anderen Fällen stimmen die Daten gut überein, so daß offenbar die Extrapolation als geglückt anzusehen ist.

Diese Extrapolation verleitet weiterhin dazu, den Radius der Edelgasatome aus dem des nachfolgenden Alkaliions zu berechnen. Beide stimmen baulich überein und unterscheiden sich lediglich durch die eine

Tabelle IX. Differenzen zwischen Atom- und Ionenradien.

## 1. Vierwertige Kationenradien und Atomradien.

vierwertiges Kat-

ion von

	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Ge</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>
Radius	0,2	0,39	0,64	0,61	0,44	0,87	0,69	0,68
Differenz	50	78	81	71	78	73	74	68
Radius des Atoms	0,77	1,17	1,45	1,32	1,22	1,60	1,43	1,36

vierwertiges Kat-

ion von

	<i>Ru</i>	<i>Sn</i>	<i>Te</i>	<i>Ce</i>	<i>W</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pb</i>
Radius	0,65	0,74	0,89	1,02	0,68	0,67	0,66	0,84
Differenz	67	66	55	79	69	67	69	90
Radius des Atoms	1,32	1,40	1,44	1,81	1,37	1,34	1,35	1,74



Tabelle IX (Fortsetzung).

## 2. Dreiwertige Kationenradien und Atomradien.

dreiwertiges Kat-

ion von

	<i>B</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Radius	~ 0,20	0,57	0,83	0,69	0,65	0,64	0,70	0,67
Differenz	~ 67	86	68	76	67	60	59	57
Radius des Atoms	0,97	1,43	(1,51)	1,45	1,32	1,24	1,29	1,24

dreiwertiges Kat-

ion von

	<i>Ga</i>	<i>As</i>	<i>Y</i>	<i>Rh</i>	<i>In</i>	<i>Sb</i>	<i>La</i>
Radius	0,62	0,69	1,06	0,68	0,92	0,90	1,22
Differenz	71	56	50	66	60	66	64
Radius des Atoms	1,33	1,25	(1,6)	1,34	1,52	1,56	1,86

dreiwertiges Kat-

ion von

	<i>Ce</i>	<i>Cp</i>	<i>Te</i>
Radius	1,18	0,99	1,05
Differenz	63	~ 60	66
Radius des Atoms	1,81	(1,6)	1,71

## 3. Zweiwertige Kationenradien und Atomradien.

zweiwertiges Kat-

ion von

	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
Radius	0,34	0,78	1,06	0,91	0,83	0,82	0,78	0,83
Differenz	79	82	91	38	41	44	46	51
Radius des Atoms	1,13	1,60	1,97	1,29	1,24	1,26	1,24	1,34

zweiwertiges Kat-

ion von

	<i>Sr</i>	<i>Cd</i>	<i>Ba</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>
Radius	1,27	1,03	1,43	1,12	1,32
Differenz	88	46	75	38	42
Radius des Atoms	2,15	1,49	2,18	1,50	1,74

positive Überschußladung des Kations. Aus den vorausgegangenen Daten ergibt sich eine Radiusdifferenz von 0,2 Å pro positive Überschußladung. Also sollen Alkaliion und Edelgasatom um mindestens 0,2 Å im Radius differieren. In der Tat ist aber diese Differenz merklich anders (Tab. X). Eine Deutung dieser Abweichung stößt auf die gleichen Schwierigkeiten, wie die Deutung der konstanten Radiusdifferenz von 0,8 Å zwischen Atom und Kation vom Edelgastyp. Offenbar ist hier die Abschirmung des positiven Feldes durch die Außenschicht erheblich stärker als bei den

Tabelle X. Radien der Edelgase und Alkaliionen.

	<i>He-Li</i>	<i>Ne-Na</i>	<i>Ar-K</i>	<i>Kr-Rb</i>	<i>Xe-Cs</i>
Alkaliionradius	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Differenz	22	19	10	10	10
Edelgasradius	1,00	1,17	1,43	1,59	1,75

anderen Gebilden. Infolgedessen sind auch die edelgasartig gebauten Ionen bereits in geometrischer Beziehung »inkommensurabel« mit den anderen Ionentypen.

Sonst macht sich indessen der atomare Feinbau nicht bemerkbar. Erst bei einer sehr eingehenden Radiusdiskussion kann man die aus den spektroskopischen Untersuchungen bekannten feinbaulichen Unterschiede der Ionen- und Atomperipherie wiederfinden. Im großen allgemeinen jedoch findet das Radiusverhalten der Kationen und Atome seine Deutung in wenigen Zügen. Kationen-Überschußladung und Ordnungszahl gestatten eine weitgehend zutreffende Berechnung der Radien.

Damit wäre die zu Anfang der Überlegungen gestellte Frage nach dem Einfluß des Feinbaues der Ionen und Atome auf die Radiusbildung dahin beantwortet, daß die Außenschicht und die Valenzelektronen in berechenbarer Weise den größten Anteil des Radius liefern. Feinbauliche Unterschiede in der Hülle kommen nur in untergeordneter Weise zum Ausdruck (doch zeigen sich die Kationen vom Edelgastyp merklich verschieden von den anderen Kationen). Als allgemeine Regel neben den früher mitgeteilten kann man die Berechnungsweise der Kationenradien bezeichnen. Daneben tritt als allgemein gültige Regel die daraus abgeleitete Berechnungsmethode der Atomradien bei denjenigen Elementen, die andere Kationen als solche vom Edelgastyp haben.

Rehovoth, Daniel Sieff Research Institute Sept. 1935.

Eingegangen den 27. September 1935.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über einen Japaner Zwilling von Crummendorf in Schlesien.

Von P. Wagner in Jena.

Auf der Pfingstexkursion des Mineralogischen Instituts in Jena unter Führung von Herrn Prof. Dr. Heide berührten wir auch den bekannten Fundort des Dattelquarzits Crummendorf in Schlesien.

In einem der Kaolinlager fand ich im losen Schutt eine Quarzstufe, die auf den ersten Blick vermuten ließ, daß es sich bei zwei Kristallen um eine Verwachsung nach den Japaner Gesetzen handelt.

Der Habitus ist ganz der der »echten Japaner«, taflige Ausbildung nach dem gemeinsamen Prisma, die Einzelkristalle gestreckt nach der  $c$ -Achse.

Die Tracht der Kristalle ist wenig kompliziert. Es treten an Flächen auf:  $m(10\bar{1}0)$ ,  $r(10\bar{1}1)$ ,  $z(01\bar{1}1)$ ,  $s(11\bar{2}1)$  (s. Abb. 2). Die Länge des größeren Individuums ist 5,5 cm, die Breite des Prismas 2,7 cm, die Dicke von  $(10\bar{1}0) : (\bar{1}010)$  beträgt 1 cm. Der kleinere Kristall ist beschädigt (s. Abb. 1).



Abb. 1 (nat. Größe).



Abb. 2.

Zur ersten Orientierung wurde der Winkel der Streifung, Kante  $(10\bar{1}0) : (10\bar{1}1)$ , auf den beiden Prismen gemessen. Die Schärfe und Länge der einzelnen Streifen ließ eine sehr genaue Winkelbestimmung zu. 30 Messungen ergaben im Mittel  $95,6^\circ \pm 0,3^\circ$ . Der Normalenwinkel ergibt den Winkel der beiden  $c$ -Achsen zu  $84,4^\circ \pm 0,3^\circ$ . Sodann wurde der Winkel zwischen  $z$  und  $\bar{z}$  goniometrisch bestimmt. Eine Meßreihe ergab im Mittel  $9^\circ 50' \pm 3'$ . Das Messen der Streifenwinkel wurde mit einem Mikroskop ausgeführt, das mit einer Zeiß-Epi-Lampe versehen war, die mir die Firma gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Ihr sei an dieser Stelle dafür gedankt.

## Winkeltabelle.

	theoretisch	gemessen
$m : m$	$180^\circ$	stellenweise $180^\circ \pm 0$ stellenweise $180^\circ 1' 30''$
$c : c$	$84^\circ 33'$	$84,4^\circ \pm 0,3^\circ$
$z : z$	ber. $9^\circ 58'$	$9^\circ 50' \pm 3'$

Man ersieht, daß es sich tatsächlich um einen Japaner Zwilling handelt, denn die beiden Prismen liegen in einer Ebene, und der Winkel der  $c$ -Achsen liegt sehr nahe am theoretischen Wert. Ebenso würde die flache, taflige Ausbildung der Kristalle sowie das lappenartige Übereinandergreifen einzelner Prismenteile für den Normaltyp der Japaner Zwillinge sprechen.

Um den inneren Aufbau der Kristalle feststellen zu können, wurden die Kristalle mit 40% Flußsäure geätzt. Es ergab sich, daß die einzelnen Individuen sowohl nach dem Dauphinéer- als auch nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingt sind. Es treten demnach folgende Verwachsungen auf<sup>1)</sup>:

$$[(L + L') + (R + R')] + [(\underline{L} + \underline{L}') + (\underline{R} + \underline{R}')].$$

Es sind also alle vier möglichen Japaner Gesetze an vorliegendem Zwilling vertreten.

---

1) Heide, F., Die Japaner Zwillinge des Quarzes und ihr Auftreten im Quarzporphyr vom Saubach i. V. Z. Kristallogr. **66** (1928) 239.

Jena, Mineralogisches Institut. Im Januar 1936.

Eingegangen den 16. Januar 1936.



## Bücherbesprechungen.

Alexander King and Hans Frommherz, **German-English Chemical Terminology**. XVII und 324 pages. London Thomas Murby & Co., Leipzig Max Weg, 1934. RM. 9.40.

Ein Leitfaden durch alle Gebiete der Chemie. Die richtige Bedeutung der Fachausdrücke wird in origineller Weise dem Benutzer dadurch vermittelt, daß einer Seite Text in englischer Sprache, eine Seite Text in deutscher Sprache gegenübergestellt wird, wobei durch Sperrdruck die entsprechenden Fachbezeichnungen hervorgehoben werden. Für alle Naturwissenschaftler, die beider Sprachen einigermaßen mächtig sind, ist dies unzweifelhaft der angenehmste und sicherste Weg. Ausführliche alphabetische Sachregister gestatten die Benutzung als Lexikon. Paul Niggli.

O. Hassel, **Crystal Chemistry**. Translated from the German by R. C. Evans. VIII and 94 pages. William Heinemann Ltd. London, 1935. sh. 6.—.

Freie und sehr übersichtliche gestaltete Übersetzung des 1933 in deutscher Sprache erschienenen kleinen, bekannten Werkes über »Kristallchemie«. Paul Niggli.

### Neue Lehrbücher der Kristallographie und Mineralogie.

B. G. Escher, **Algemeene Mineralogie en Kristallografie**. XVI und 504 S. mit 750 Fig. G. Naeff, s'Gravenhage, 1935. fl. 15.—.

W. Schmidt und E. Baier, **Lehrbuch der Mineralogie**. VI und 320 S. mit 214 Fig. und 1 Farbentafel. Berlin, Verlag Gebrüder Borntraeger, 1935. RM. 14.—.

G. Linck und H. Jung, **Grundriß der Mineralogie und Petrographie**. VIII und 290 S. mit 340 Fig. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1935. RM. 14.50, Lw. 16.—.

P. Ramdohr, **Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie**. Elfte vollständig umgearbeitete Auflage. XII und 525 S. mit 613 Textfig. und Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1936. RM. 36.80.

Nach einer Ruhepause sind auf Ende 1935 eine Reihe neuer Lehrbücher der Mineralogie erschienen. Alle haben hochangesehene Lehrer und Forscher zu ihren Verfassern, können somit ohne weiteres auf das Interesse der Fachgenossen zählen. Sie sind, das sei vorweggenommen, in ihrer Art und für bestimmte Zwecke vorzüglich aufgebaut. Die allgemeine Sachkenntnis der Autoren spiegelt sich in ihnen wieder, neueste Forschungen sind tunlichst berücksichtigt. So darf der Referent sich darauf beschränken, einige Bemerkungen allgemeiner Natur zu den einzelnen Büchern anzubringen.

Das holländische Lehrbuch von B. G. Escher ist unzweifelhaft das originellste. Der moderne Standpunkt der allgemeinen Mineralogie ist in ihm am konsequentesten durchgeführt. Der breite Raum, den die Kristallographie in ihm einnimmt, hebt es aus allen anderen Büchern hervor. Es zerfällt in Einleitung, messende Kristallographie und Symmetriellehre (über

200 Seiten!), optische Kristallographie, Kristallstruktur und chemische Mineralogie, Entstehung und Paragenesis der Mineralien. Für die aktuellen Probleme der allgemeinen Mineralogie bereitet es in vorzüglicher Weise vor. Der illustrierte Teil ist mit großer Sorgfalt vorbereitet und ausgewählt worden. Dem Buch wird im holländischen Sprachgebiet Erfolg und nachhaltige Wirkung beschieden sein.

Dem kleineren, handlicheren Lehrbuch von W. Schmidt und E. Baier liegt laut Vorwort der Plan zugrunde, sowohl denjenigen, die Mineralogie nur als Hilfsfach benötigen, ausreichenden Einblick in die Wissenschaft zu vermitteln, als auch den Mineralogen alle Grundlagen zum Weiterstudium darzubieten. Hauptabschnitte sind: Geometrische Kristallographie (etwa 50 Seiten inkl. Strukturlehre!), Kristallphysik, Kristalle und Beanspruchung, Mineralchemie. Der amorphe Zustand. Besondere (soll heißen spezielle) Mineralogie (ungefähr die Hälfte des Gesamtumfanges).

Über die Kristallographie heißt es im Vorwort: »Es entspricht dem Vorlesungsverfahren, daß in diesem Buche auf eine eingehende Behandlung der kristallographischen Formenlehre verzichtet worden ist. — Sie hat eine Entwicklung zu einem geschlossenen Gebäude durchgemacht, das an und für sich sehr zu einer Darstellung in Wort und Schrift reizt . . . Es ist aber nicht zu verkennen, daß der Anspruch, den die Formenlehre sowohl an Raumbedarf, als auch an Aufnahmearbeit stellt, nicht im Verhältnis steht zu dem inneren Gewinne, der daraus für die Leser erwachsen kann.«

Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese auch in anderen deutschen Lehrbüchern zutage tretende Verkennung der geometrischen Kristallographie (ganz abgesehen von der falschen Gleichsetzung mit »Formenlehre«) in Beziehung setzt mit Angriffen, denen sie in letzter Zeit ausgesetzt war. Es ist bedauerlich, daß diesen Strömungen auch nur einen Fingerbreit nachgegeben wurde. Für die Fortschritte unserer Wissenschaft, die doch ein Hochschullehrbuch helfen soll vorzubereiten, kann es von katastrophaler Bedeutung werden, wenn selbst die Mineralogie beginnt, die Entwicklung des Raumvorstellungsvermögens zu vernachlässigen. In keinem Zeitpunkt der Geschichte der Mineralogie war man so wie heute überzeugt, daß physikalisches, technisches und chemisches Verhalten der Kristalle (Rohstoffe und technische Produkte) ein Verständnis der räumlichen Anordnung der sie aufbauenden Atome voraussetzt. Wie soll man aber die komplizierten Kristallstrukturen erkennen, beschreiben und beurteilen können, wenn nicht einmal die Lehre von der Punktsymmetrie ausführlich dargestellt wird. Sicherlich kann man heute die geometrische Kristallographie auf eine viel prinzipiellere Basis stellen, die zwar nicht der Formenlehre den Garauß macht, sie jedoch als Nebenprodukt aus einer allgemeinen Betrachtung gewinnen läßt. Mithelfen sie hintenanzusetzen, weil Nichtmineralogen sich über die »Holzklötzchenlehre« lustig machen, nur in Unkenntnis dessen, wie sie zu gestalten wäre, damit zugleich für Chemie, Physik, Geologie und Biologie wertvolle Erkenntnisse vermittelt werden, ist nach der Meinung des Referenten falsch. Morphologische Betrachtungsweise, Symmetriegesetze, Auswahlprinzipien sind heute in alle Naturwissenschaften eingedrungen. Nirgends können sie in so elementarer und gleichzeitig ihrer Wirkung nach so anschaulicher Weise dargestellt werden wie in der Kristallo-

graphie. Und noch ein anderes. Vor kurzem sind Internationale Tabellen für die Bestimmung der Kristallstrukturen herausgekommen. Zu ihrer Benutzung werden kristallographische Kenntnisse und Raumvorstellungsvermögen verlangt. Was für eine Daseinsberechtigung hat eine Kristallographie, die darauf verzichtet, wenigstens die Grundbegriffe so darzulegen, daß auch ein Physiker und Chemiker diese oder ähnliche Tabellen benutzen kann. Gerade die geometrisch-kristallographischen Grundlagen der Kristallstrukturbestimmung sind in allen drei oben erwähnten deutschen Lehrbüchern völlig unzureichend dargestellt worden. Es scheint fast so, als ob die Kristallographen sich schämen, daß sie durch Auffinden der Auswahlregeln und ihrer geometrischen Deutung usw. mitgeholfen haben, die Strukturlehre zu entwickeln.

Gewiß, für viele, an die sich das Lehrbuch wendet, könnte es sich hierbei nur um die Darstellung der Grundprinzipien und um die mit allen Mitteln zu fördernde Entwicklung des Raumvorstellungsvermögens handeln. Beides muß jedoch in einem Maße geschehen, daß die Angaben über die Struktur der Mineralien, die sich ja in diesem Buche reichlich vorfinden, auf richtiges Verständnis stoßen.

Diese allgemeinen Bemerkungen wollen in keiner Weise das Lehrbuch (mit seinem sehr ansprechenden speziellen Teil und dem zwar mathematischer Formulierung aus dem Wege gehenden, jedoch sachlich klaren allgemeinen Teil) als Ganzes herabsetzen. Es wird recht gute Dienste leisten, wenn daneben in Übungen, durch geometrische und mathematische Ergänzungen, reichlich kristallographischer Geist zur Entfaltung gelangt.

Der Grundriß von G. Linck und H. Jung will auf 280 Seiten Kristallographie, Allgemeine Mineralogie, Spezielle Mineralogie und Gesteinskunde in ihren Grundzügen darstellen. Da er sich als Grundriß bezeichnet, ist gegen die knappe Darstellung wenig einzuwenden. Das Bedürfnis für ein derartiges einbändiges Universallehrmittel wird vorhanden sein. Naturgemäß ist die Kristallstrukturlehre nur anmerkungsweise erwähnt, und von der Entwicklung der modernen Kristallographie und Stereochemie erfährt man wenig. Aus dem Grundriß der Kristallographie von G. Linck sind die plastischen Figuren übernommen worden, die von den Studierenden so sehr geschätzt werden. Schon aus diesem Grunde wird das Buch wie kaum ein zweites sich zum Selbstunterricht eignen und die Anfangsgründe einer Wissenschaft vermitteln, deren Probleme erst bei eingehenderem Studium sichtbar werden.

Durch Paul Ramdohr hat Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie eine ausgezeichnete Neubearbeitung erfahren. Wie früher liegt auch heute der Hauptwert dieses umfangreichen (und infolgedessen auch teuren) Buches in den Angaben über die paragenetischen Verhältnisse der Erze, also im speziellen Teil.

Die Kristallographie ist in altbewährter Art eingehend behandelt. Umsomehr fällt dann wieder auf, wie im Kapitel »Feinbau der Kristalle« darauf verzichtet wird, die geometrisch kristallographischen Kenntnisse in vollem Umfange der Strukturlehre dienstbar zu machen. Man begreift durchaus, daß es pädagogisch richtiger erscheint, die phänomenologische Kristallographie ohne stetige enge Beziehung zur Kristallstrukturlehre zu

behandeln. Bei allen derartigen Versuchen ist jedoch immer die Gefahr vorhanden, daß man zu wenig ahnen läßt, wie notwendig und unerläßlich gerade diese Kenntnisse für das Verständnis und für die Möglichkeit der Bestimmung der Kristallstrukturen werden. In anderen Teilen besitzt Klockmanns Lehrbuch in der Bearbeitung durch Paul Ramdohr handbuchartigen Charakter. Es darf aus diesem Grunde in keiner Bibliothek mineralogischer, geologischer und chemischer Institute fehlen.

Das sind allgemeine Bemerkungen zu diesen Lehrbüchern der Mineralogie und Kristallographie. Da heute nicht selten die Selbständigkeit mineralogischer Wissenschaft in Frage gestellt wird, schien es dem Referenten wichtiger, auf einige allgemeine Gesichtspunkte hinzuweisen, als Einzelheiten herauszugreifen und zu kommentieren. Man möge es ihm verzeihen, wenn er, in der Überzeugung, daß Kristallographie, Mannigfaltigkeitslehre und Symmetriellehre stets ein Kernstück dieser Wissenschaft zu bleiben haben, auf Gefahren hinwies, die gewisse Vernachlässigungen hervorbringen können. Hochachtung erfüllt ihn vor dem, was in diesen neuen zusammenfassenden Darstellungen an sorgfältiger gewissenhafter Arbeit geleistet wurde. Möge sie einer Wissenschaft zum Segen gereichen, die weiß, daß sie die größten Dienste leistet, wenn sie ohne allzu enge Rücksichtnahme auf momentane Nützlichkeitsaspekte und Tagesforderungen den Weg des Suchens nach allgemeiner Wahrheit und Erkenntnis geht.

Paul Niggli.

---

#### Druckfehlerberichtigung zu Band 93, Heft 1/2.

Auf Seite 70, Zeile 4 und Seite 79 (Note), Zeile 2 von unten, muß es statt »C. Zeiss« richtig heißen »C. Leiss«.

---



# Algebraische Berechnung der Anzahl der Isomeren einiger organischer Verbindungen.

Von G. Pólya in Zürich.

## Zusammenfassung.

Es kann die Anzahl der möglichen Strukturisomeren für gewisse Stoffe z. B. für die Derivate des Benzols, des Naphthalins und anderer ähnlicher Grundstoffe durch algebraische Rechnung ermittelt werden. Der prinzipielle Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die chemische Theorie ohne Probieren, auf zwangsläufigem rechnerischen Wege zur Aufstellung der Anzahl der möglichen Strukturisomeren führt; nebenbei sind noch die Formeln bei einiger Gewandtheit auch zur Ausrechnung größerer Anzahlen oder Aufstellung von Tabellen brauchbar. Das zentrale Element der Rechnung ist die Symmetriemerkel des Grundstoffs; sie ist leicht und durchaus anschaulich aufzustellen, sie kondensiert zu einem bloßen algebraischen Ausdruck die Vertauschungsmöglichkeiten, welche die chemische Theorie zwischen den substituitionsfähigen Stellen des Moleküls annimmt. Die Herleitung der Isomerenzahlen bei Angabe der chemischen Substituenten geschieht durch algebraische Substitution eines entsprechenden Ausdrucks in die Symmetriemerkel des Grundstoffs. Die Arbeit erläutert an mehreren Beispielen die Aufstellung und den Gebrauch der Symmetriemerkeln und gegen Schluß, in Nr. 7, auch ihre allgemeine Fassung, unter tunlichster Vermeidung der Voraussetzung spezieller mathematischer Kenntnisse. Einige weitere Anwendungen, welche zum Teil die Stereoisomerie betreffen, werden in Nr. 8 skizziert. Im anschließenden Tabellenteil werden zuerst die Isomerenzahlen für die einfachsten organischen Verbindungen zusammengestellt, dann die wichtigsten Formeln aufgezählt, welche aus dem zentralen Ansatz dieser Arbeit bisher gewonnen worden sind.

## Vorbemerkung.

Ich werde die im folgenden aufzustellenden Formeln hier nicht beweisen. Die Beweise, welche nicht ganz naheliegend sind, sollen in einer Zeitschrift veröffentlicht werden, welche den Mathematikern leichter zugänglich ist<sup>1)</sup>. Ich werde die Formeln nur mit einigen Erläuterungen begleiten, und insbesondere werde ich ihren Gebrauch zur numerischen Rechnung in Regeln fassen. Ich werde jedoch mit Zahlenbeispielen sparsam umgehen, da ich den Raum dieser Zeitschrift nicht über Gebühr beanspruchen möchte. Nur soweit habe ich die Beispiele ausgeführt, daß sich jeder, der sich dafür interessiert, mit wenig Mühe den Inhalt der Formeln an geläufigen Materien klarmachen kann. Vielleicht wird man bei genügender Vertiefung den Zusammenhang dieser algebraischen Formeln mit den chemischen Strukturen bemerkenswert finden.

**1. Die Symmetriemerkel des Benzols.** Ich nehme als feststehend an, daß die sechs *H*-Atome des Benzols, welche durch einwertige Radikale

1) Eine vorläufige Mitteilung, welche den Beweis der wesentlichsten Formel (der Formel (21) dieser Mitteilung) enthält, erschien in den Pariser Comptes Rendus 201 (1935) 1167—1169. Eine Ankündigung dieser Arbeit erscheint gleichzeitig in den Helvetica Chimica Acta.

substituiert werden können, die Symmetrie eines starren, regelmäßigen Sechsecks besitzen. Das Sechseck kann mittels 12 verschiedener Bewegungen mit sich selbst zur Deckung gebracht werden. Diese 12 Deckoperationen sind zunächst Drehungen um eine zur Ebene des Sechsecks senkrechte sechszählige Achse (Hexagyre), ferner Umklappungen um  $3 + 3 = 6$  in der Ebene des Sechsecks liegende zweizählige Achsen (Digyren), schließlich ist unbedingt mitzurechnen als Deckoperation die »Ruhe«, wobei jeder Punkt des Sechsecks mit sich selbst zur Deckung kommt. Nun ist wesentlich, darauf zu achten, wie die 6 zur Substitution einwertiger Radikale geeigneten Stellen, die Ecken des Sechsecks, sich bei den Deckoperationen vertauschen.

Eine Ecke, welche bei der Deckoperation am Platz bleibt, d. h. mit sich selbst zur Deckung kommt, bildet einen Zyklus von der Ordnung 1.

Zwei Ecken, welche bei der Deckoperation miteinander vertauscht werden, bilden zusammen einen Zyklus von der Ordnung 2.

Drei Ecken  $A, B, C$ , welche »in der Runde« miteinander vertauscht werden, nämlich so, daß nach Vollbringung der Deckoperation  $A$  den Platz von  $B$ ,  $B$  den von  $C$ , und  $C$  den Platz von  $A$  einnimmt, bilden zusammen einen Zyklus von der Ordnung 3.

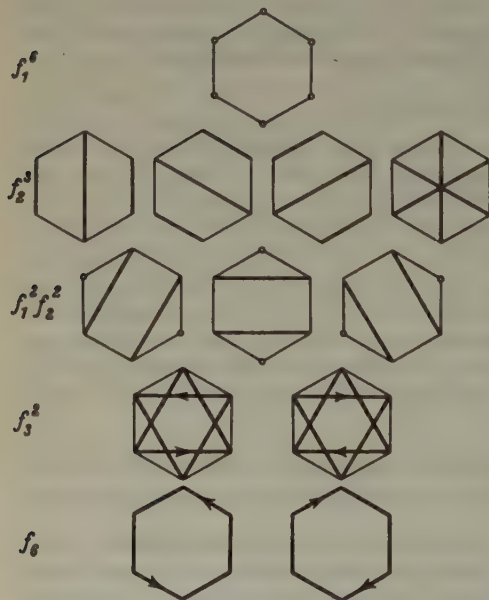


Fig. 1.

So kann man weiter Zyklen von der Ordnung 4, 5, . . . und von einer beliebigen Ordnung  $m$  definieren. Bei den Deckoperationen des Benzols (des Sechsecks) kommen nur Zyklen von den Ordnungen 1, 2, 3 und 6 vor. Es bezeichne im folgenden

$f_1$  einen Zyklus erster Ordnung,  
 $f_2$  » » zweiter »  
 $f_3$  » » dritter »  
 usw.

Wir wollen jetzt die zwölf Deckoperationen des Sechsecks so klassifizieren, daß Operationen, welche die 6 Eckpunkte auf ähnliche Art vertauschen, d. h. von jeder Zyklusart die gleiche Anzahl

aufweisen, in die gleiche Klasse zusammengefaßt werden. Die beistehende Fig. 1 faßt die 12 Deckoperationen auf fünf Zeilen in fünf Klassen zusammen. Die Zyklen 1. Ordnung sind durch ein Kreischen, das die am Platz bleibende Ecke bedeckt, bezeichnet, die Zyklen 2. Ordnung sind durch eine stark ausgezogene Verbindungslinie, die von der 3. Ordnung durch ein mit Umlaufsinn versehenes Dreieck, die von der 6. Ordnung durch ein Sechseck hervorgehoben. Jede Klasse wird durch ein Symbol charakterisiert: Das Symbol des Zyklus wird mit einem Exponenten versehen, der die Anzahl der Zyklen der betreffenden Art in der Deckoperation angibt, und wenn es verschiedenerlei Zyklen gibt, werden diese Potenzen miteinander multipliziert. So heißt  $f_2^3$ : drei Zyklen zweiter Ordnung, und  $f_1^2 f_2^2$ : zwei Zyklen erster und ebensoviel zweiter Ordnung.

Wenn man nun das Potenzprodukt, das die Klasse charakterisiert, mit der Anzahl der Deckoperationen in der Klasse multipliziert, die so erhaltenen Glieder addiert, und zum Schluß die entstandene Summe durch die Anzahl der Deckoperationen dividiert, so entsteht die Symmetriformel des Benzols

$$\frac{f_1^6 + 4f_2^3 + 3f_1^2 f_2^2 + 2f_3^2 + 2f_6}{12} \quad (1)$$

**2. Symmetriformeln im allgemeinen.** Wenn der Leser die erläuterte Entstehung der Formel (1) aufmerksam verfolgt hat, so wird er in jeder Einzelheit der Formel eine anschauliche Bedeutung erkennen. Formel (1) ist sozusagen nur eine algebraische Zusammenfassung der Vertauschungsmöglichkeiten der 6 substituionsfähigen Stellen des Benzolmoleküls. Auf ähnliche Art können die Vertauschungsmöglichkeiten der substituionsfähigen Stellen auch für andere Stoffe in eine Formel kondensiert werden. Die Beschreibung war im Falle des Benzols so ausführlich, daß in den nachfolgenden Fällen kurze Hinweise genügen dürften.

Das Naphthalinmolekül  besitzt 8 substituionsfähige H-


Atome und läßt 4 Deckoperationen zu: Außer der Ruhe oder Selbstdeckung noch 3 Drehungen von  $180^\circ$  um 3 aufeinander senkrecht stehenden Digyren. Die Ruhe läßt jedes H-Atom auf seinem Platz, d. h. sie veranlaßt 8 Zyklen von der Ordnung 1; das Symbol ist  $f_1^8$ . Jede Digyre tauscht die 8 Atome paarweise aus, d. h. es gibt 4 Zyklen von der Ordnung 2; das Symbol ist  $f_2^4$ . Die Symmetriformel des Naphthalins lautet

$$\frac{f_1^8 + 3f_2^4}{4} \quad (2)$$

Das Anthrazenmolekül  hat dieselben Deckopera-

tionen wie das Naphthalinmolekül, nämlich 3 Digyren, es hat aber zwei substituionsfähige *H*-Stellen mehr, nämlich 10. Die Symmetriemformel ist (eine der Digyren vertauscht die Ecken anders als die beiden anderen)

$$\frac{f_1^{10} + f_1^2 f_2^4 + 2 f_2^5}{4}. \quad (3)$$

Das Molekül des Pyrens  hat zwar eine andere Form als

das des Anthrazens, aber genau so viel substituionsfähige *H*-Stellen und die gleichen Deckoperationen. Man überzeugt sich leicht, daß auch diesem Stoff die gleiche Symmetriemformel (3) zukommt.

Die Symmetriemformel von Phenanthren (10 substituionsfähige *H*, eine Digyre) lautet so:

$$\frac{f_1^{10} + f_2^5}{2}. \quad (4)$$



Die Symmetriemformel von Thiophen (4 substituionsfähige *H*, eine Digyre) ist so:

$$\frac{f_1^4 + f_2^2}{2}. \quad (5)$$



Natürlich ist (5) auch die Symmetriemformel des Furans, und auch die des Pyrrols, insofern als von den Substitutionen des mit *N* verbundenen *H*-Atoms in der letzten Verbindung abgesehen wird.

Wer sich die kleine Mühe nimmt, den Zusammenhang der Formeln (1), (2), (3), (4), (5) mit den Vertauschungsmöglichkeiten der substituionsfähigen *H*-Stellen in dem betreffenden Molekül sich klar zu machen, der wird keine Schwierigkeit haben, ähnliche Formeln für weitere Stoffe hinzuschreiben. In irgendeiner analogen Formel setzt sich der Zähler aus Gliedern von der Gestalt

$$\text{konst. } f_a^\alpha f_b^\beta f_c^\gamma$$

zusammen, wobei  $a\alpha + b\beta + c\gamma$  in jedem Glied denselben Wert hat, nämlich die Gesamtanzahl der substituionsfähigen Stellen bedeutet.



**3. Berechnung der Anzahl der isomeren Derivate aus der Symmetriemformel des Grundstoffes.** Um die Anzahl bestimmter strukturisomerer Derivate eines gegebenen Grundstoffes aus der Symmetriemformel des Grundstoffes zu berechnen, muß man in diese Formel für  $f$  eine bestimmte, sofort näher zu erklärende Funktion einsetzen, welche je nach der Natur der Derivate von einer Veränderlichen  $x$ , oder von zwei Veränderlichen  $x$  und  $y$ , oder von dreien  $x, y, z$  oder von noch mehreren abhängt: eine Funktion  $f(x)$  oder  $f(x, y)$  oder  $f(x, y, z)$  usw., je nach dem Fall. Wenn  $f(x)$  eingesetzt wird, so setze man

$$f_1 = f(x), \quad f_2 = f(x^2), \quad f_3 = f(x^3), \quad \dots$$

Wenn  $f(x, y)$  eingesetzt wird, so setze man

$$f_1 = f(x, y), \quad f_2 = f(x^2, y^2), \quad f_3 = f(x^3, y^3), \quad \dots$$

und so ähnlich bei beliebig viel Veränderlichen.

**1. Regel.** Wird in die Symmetriemformel des Grundstoffes  $1 + x$  für  $f$  eingesetzt, und dann nach Potenzen von  $x$  entwickelt, so ergibt der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl derjenigen isomeren Derivate, welche aus dem Grundstoff entstehen beim Ersetzen von  $n$   $H$ -Atomen durch dasselbe einwertige Radikal  $X$ .

Nehmen wir das Beispiel, das am schnellsten ausgerechnet ist: Wird in die Symmetriemformel (5) des Thiophens  $1 + x$  für  $f$  eingesetzt, d. h.

$$f_1 = 1 + x, \quad f_2 = 1 + x^2$$

gesetzt, so erhält man

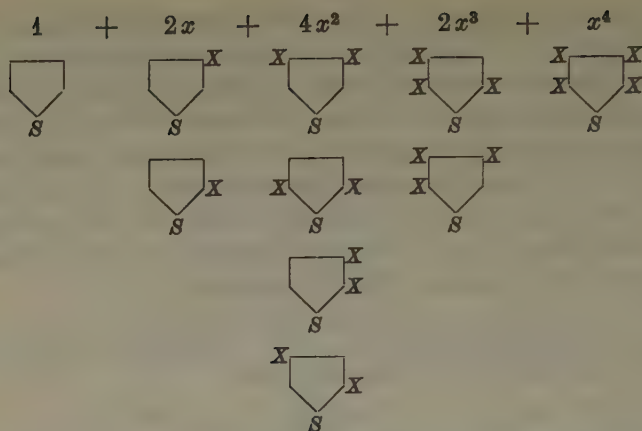
$$\frac{(1+x)^4 + (1+x^2)^2}{2} = \frac{1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4 + 1 + 2x^2 + x^4}{2} \\ = 1 + 2x + 4x^2 + 2x^3 + x^4.$$

Jeder Koeffizient in der letzten Zeile gibt die Anzahl möglicher Isomeren gewisser Derivate des Thiophens an.

Der Koeffizient 2 von  $2x$  ist die Anzahl der Isomeren bei Substitution eines  $H$ -Atoms.

Der Koeffizient 4 von  $4x^2$  ist die Anzahl der möglichen Isomeren bei Substitution von zwei  $H$ -Atomen durch dasselbe einwertige Radikal usw.

Man wird sich die Bedeutung der Formel am besten merken, wenn man unter jedes Glied die Figuren der durch den Koeffizienten abgezählten Isomeren hinzeichnet:



Ebenso erhält man die jedem Organiker geläufigen Anzahlen der Benzolderivate mit lauter gleichen einwertigen Substituenten aus der Formel (1) durch Einsetzung von  $1 + x$  für  $f$  und Ordnen nach Potenzen von  $x$  (ich überlasse dem Leser die Zwischenrechnung):

$$\frac{(1+x)^6 + 4(1+x^2)^3 + 3(1+x)^2(1+x^2)^2 + 2(1+x^3)^2 + 2(1+x^6)}{12} = 1 + x + 3x^2 + 3x^3 + 3x^4 + x^5 + x^6. \quad (6)$$

Z. B. ist der Koeffizient 3 von  $3x^2$  die Anzahl der drei klassischen Stellungen bei zwei Substituenten: der Ortho-, Meta- und Parastellung. Der Leser kann sich durch Durchführung ähnlicher Rechnungen an den übrigen Symmetrieeformeln von der Richtigkeit der 1. Regel überzeugen<sup>1)</sup>.

**2. Regel.** Wird in die Symmetrieeformel des Grundstoffs  $1 + x + y$  für  $f$  eingesetzt und dann nach Potenzen von  $x$  und  $y$  entwickelt, so ergibt der Koeffizient von  $x^k y^l$  die Anzahl derjenigen isomeren Derivate, welche aus dem Grundstoff

1) Bei Durchführung längerer Rechnungen empfiehlt es sich tabellarisch zu rechnen. Ich gebe hier die Tabelle für die Durchführung der eben dem Leser überlassenen Zwischenrechnung (isomere Benzolderivate):

	1	$x$	$x^2$	$x^3$	$x^4$	$x^5$	$x^6$
$f_1^6$	1	6	15	20	15	6	1
$4f_2^3$	4		12		12		4
$3f_1^2 f_2^2$	3	6	9	12	9	6	3
$2f_3^2$	2			4			2
$2f_6$	2						2
	12	12	36	36	36	12	12
	1	1	3	3	3	1	1

entstehen beim Ersetzen von  $k$   $H$ -Atomen durch  $k$  gleiche einwertige Radikale  $X$  und von  $l$  weiteren  $H$ -Atomen durch  $l$  untereinander gleiche, aber von  $X$  verschiedene, einwertige Radikale  $Y$ .

Wählen wir z. B. Naphthalin als Grundstoff. Wir müssen dann in Formel (2)  $1 + x + y$  für  $f$  einsetzen, also

$$f_1 = 1 + x + y, \quad f_2 = 1 + x^2 + y^2$$

setzen. Eine mechanische Zwischenrechnung ergibt die Entwicklung

$$\frac{(1 + x + y)^8 + 3(1 + x^2 + y^2)^4}{4} = 1 + 2x + 10x^2 + 14xy + 14x^3 + 42x^2y + 22x^4 + 70x^3y + 114x^2y^2 + 140x^3y^2 + \dots;$$

es sind nicht alle Glieder angeschrieben, man kann jedoch die fehlenden aus den hingeschriebenen leicht ableiten. Jedes Glied hat eine bestimmte Bedeutung. So bedeutet z. B. das Glied  $10x^2$ , daß 10 isomere disubstituierte Naphthalinderivate bei zwei gleichen Substituenten möglich sind; das Glied  $140x^3y^2$  sieht 140 Isomeren für ein Derivat von der Form  $C_{10}H_3X_3Y_2$  vor, wobei  $X$  und  $Y$  voneinander verschiedene einwertige Radikale bedeuten.

3. Regel. Wird in die Symmetriemformel des Grundstoffes, dessen chemische Formel  $C_nH_p$  lauten möge,  $1 + x + y + z$  für  $f$  eingesetzt und dann nach Potenzen von  $x$ ,  $y$  und  $z$  entwickelt, so ergibt der Koeffizient von  $x^k y^l z^m$  die Anzahl der isomeren Derivate von der Gestalt

$$C_nH_{p-k-l-m}X_kY_lZ_m,$$

wobei  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  drei voneinander verschiedene einwertige Radikale bedeuten. Ähnliche Bedeutung hat die Einsetzung von  $1 + x + y + z + u$  in die Symmetriemformel bei Substituieren von viererlei einwertigen Radikalen in den Grundstoff. U. s. w.

Durch die vorangehenden Regeln kann man viele rechnerische Aufgaben über Strukturisomere lösen, jedoch nicht alle. Die wichtigste noch ausstehende Frage ist wohl die Frage nach den Isomeren der Alkyl-derivate. Wenn  $X$  das Methylradikal  $-CH_3$  und  $Y$  das Äthylradikal  $-C_2H_5$  bedeutet, so sind das disubstituierte Derivat mit  $X_2$  und das monosubstituierte mit  $Y$  zueinander isomer. Diese Komplikation wurde bei den vorangehenden Regeln natürlich noch nicht berücksichtigt; es wurde bisher stillschweigend angenommen, daß  $X$  und  $Y$  voneinander unabhängig sind, d. h. daß irgendeine Kombination  $X_k Y_l$  von irgend-

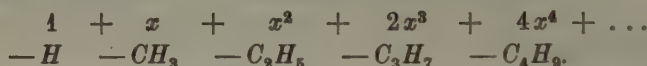
einer anderen  $X_p Y_q$  in der molekularen Zusammensetzung verschieden ist, ausgenommen natürlich den selbstverständlichen Ausnahmefall, wo  $k = p, l = q$ . Jedoch können die Symmetrieeformeln bei richtiger Behandlung auch die Anzahlen der Alkylderivate erzeugen, wie die folgende Regel zeigt.

4. *Regel.* Wenn man die Anzahl derjenigen isomeren Alkylderivate eines bestimmten Grundstoffs zu finden wünscht, welche bei Ersetzung von  $H$ -Atomen durch Alkylradikale entstehen, und zwar so entstehen, daß  $C_n H_{2n}$  zum Molekül hinzutritt, so setze man in die Symmetrieeformel des Grundstoffs die Reihe

$$r(x) = 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + 17x^6 + \dots \quad (7)$$

für  $f$  ein und entwickle nach Potenzen von  $x$ . Der Koeffizient von  $x^n$  liefert die gewünschte Zahl der Isomeren.

Die Bedeutung der Reihe (7) kann man sich aus folgender Zusammenstellung merken:



Allgemein zeigt in der Reihe (7) der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl der isomeren Alkylradikale  $-C_n H_{2n+1}$  an; z. B. soll das Glied  $8x^5$  an die 8 verschiedenen strukturisomeren Amylalkohole erinnern.

Setzt man für  $f$  die Reihe (7), also

$$\begin{aligned} f_1 &= 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + \dots, \\ f_2 &= 1 + x^2 + x^4 + 2x^6 + 4x^8 + \dots \end{aligned}$$

usw. in die Symmetrieeformel (1) des Benzols ein, so findet man nach längerer, aber ganz mechanischer Rechnung (tabellarische Durchführung vorteilhaft!) die Reihe

$$1 + x + 4x^2 + 8x^3 + 22x^4 + 51x^5 + 136x^6 + \dots \quad (8)$$

In dieser Reihe ist allgemein der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl der homologen Benzolkohlenwasserstoffe von der Molekularformel  $C_{6+n} H_{6+2n}$ ; z. B. sind in dem Koeffizienten 4 des Gliedes  $4x^2$  die drei Xylole und das Äthylbenzol aufgezählt. Das Glied  $136x^6$  zeigt an, daß 136 zueinander isomere Alkylderivate des Benzols von der Molekularformel  $C_{12} H_{18}$  zu erwarten sind usw.

Ähnlich entspricht auch in anderen Fällen die algebraische Substitution der Reihe (7) in die Symmetrieeformel des Grundstoffs der chemischen Substitution von Alkylradikalen in den Grundstoff.



**4. Symmetrieformeln für die extremen Symmetriefälle.** Bei den Symmetrieformeln handelt es sich um die Vertauschungsmöglichkeiten von  $p$  Stellen eines Moleküls, welche mit demselben Radikal (in allen vorangehenden Beispielen  $H$ —) besetzt sind, und auf welchen das Radikal substituierbar ist. Es sind dabei zwei extreme Fälle zu beachten.

Die Symmetrie ist möglichst niedrig oder möglichst arm zu nennen, wenn alle  $p$  Stellen verschiedenartig sind, so daß keine eigentlichen Vertauschungen möglich sind. In diesem Falle ist die Ruhe, d. h. die Selbstdeckung die einzige Deckoperation; alle  $p$  Stellen bleiben dabei an ihrem Platz, sie bilden  $p$  Zyklen 1. Ordnung. Das Symbol dieser Deckoperation ist

$$f_1^p, \quad (9)$$

und dies ist die Symmetrieformel für die niedrigste Symmetrie von  $p$  Stellen.

Die Symmetrie ist möglichst hoch oder möglichst reich zu nennen, wenn die  $p$  Stellen auf alle möglichen Arten vertauscht werden können. Es lassen sich  $p$  Dinge bekanntlich auf

$$1. 2. 3 \dots p = p!$$

Arten vertauschen; somit ist die höchste Symmetrie von  $p$  Stellen dadurch charakterisiert, daß  $p!$  Deckoperationen vorhanden sind. Es wäre leicht, die Symmetrieformel für diesen Fall auf Grund von Kenntnissen, die dem Mathematiker geläufig sind, für allgemeines  $p$  hinzuschreiben. Ich ziehe es vor, mich auf die Fälle  $p = 2, 3, 4$  zu beschränken und die Behandlung dieser Fälle auf die geometrische Anschauung zu stützen.

Fall  $p = 2$ . Man hat sich zwei Punkte auf den beiden Enden einer Strecke vorzustellen. Die Anzahl der Deckoperationen ist  $2! = 2$ . Die eine Deckoperation ist die Ruhe; beide Punkte bleiben am Platz, das Symbol ist  $f_1^2$ . Die andere Deckoperation ist die Umwendung der Strecke; die beiden Punkte werden ausgetauscht, das Symbol dieses Zyklus 2. Ordnung ist  $f_2$ . Die Symmetrieformel ist

$$(f_1^2 + f_2)/2. \quad (10)$$

Fall  $p = 3$ . Man hat sich 3 Punkte in den 3 Ecken eines regelmäßigen Dreiecks vorzustellen. Die  $3! = 6$  Deckoperationen sind:

Ruhe, alle 3 Eckpunkte bleiben fest. Das Symbol ist  $f_1^3$ .

Drei Umklappungen um die drei Höhen des Dreiecks (Digyren). Eine Ecke bleibt fest, die beiden anderen werden ausgetauscht. Symbol:  $f_1 f_2$ .

Zwei Drehungen, nach links und rechts, von  $120^\circ$  um das Lot zur Dreiecksebene durch den Mittelpunkt (Trigyren). Ecken zyklisch vertauscht:  $f_3$ .

Die zusammenfassende Symmetrieformel ist

$$(f_1^3 + 3f_1f_2 + 2f_3)/6. \quad (11)$$

Fall  $p = 4$ . Man hat sich 4 Punkte in den 4 Ecken eines regulären Tetraeders vorzustellen. Von den  $4! = 24$  Deckoperationen sind nur die Hälfte eigentliche Bewegungen, die andere Hälfte sind Spiegelungen bzw. Drehspiegelungen. Wir zählen alle 24 auf:

Ruhe, die 4 Ecken fest:  $f_1^4$ .

Um jede der 4 Höhen 2 Drehungen (nach links und rechts), insgesamt 8 Drehungen von  $120^\circ$  (Trigyren). Die Ecke, von der die Höhe ausgeht, bleibt fest, die 3 anderen werden zyklisch vertauscht:  $f_1f_3$ .

Es gibt 3 Verbindungslinien von Mittelpunkten von je zwei Gegenkanten; sie bilden 3 aufeinander senkrechte Digyren. Jede der drei  $180^\circ$ -Drehungen tauscht die 4 Ecken des Tetraeders paarweise aus:  $f_2^2$ .

Die Ebene durch eine Kante und durch die Mitte der Gegenkante ist eine Spiegelebene; es gibt 6 solche Ebenen. Die Spiegelung läßt 2 Ecken fest, vertauscht die anderen zwei:  $f_1^2f_2$ .

Jede der 3 aufeinander senkrechten Achsen, welche vorher als Digyren benutzt wurden, liefert noch 2 Drehspiegelungen: Drehung um  $90^\circ$ , dann Spiegelung in der zur Achse senkrechten Ebene durchs Tetraederzentrum führt das Tetraeder in sich selbst über. Die 4 Ecken vertauschen sich dabei zyklisch. (Man achte auf den geschlossenen Linienzug, den die 4 nicht durch die Achse gehenden Kanten bilden!) Symbol:  $f_4$ .

Alle diese Vertauschungsmöglichkeiten sind zusammengefaßt in der Symmetrieformel

$$(f_1^4 + 8f_1f_3 + 3f_2^2 + 6f_1^2f_2 + 6f_4)/24. \quad (12)$$

**5. Alkylradikale.** Wenn man von der Reihe (7) das Anfangsglied abtrennt, so bleibt die Reihe

$$r(x) - 1 = x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + \dots = g(x) \quad (13)$$

zurück. Das Anfangsglied 1 stellte, wie in Nr. 3 besprochen, das Radikal  $H$ — dar; nach dessen Abtrennung bleibt die Reihe (13) zurück, welche die Alkylradikale, oder was auf dasselbe herauskommt, die Alkohole (der Grenzkohlenwasserstoffe) abzählt, derart, daß der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl der verschiedenen strukturisomeren Radikale  $-C_nH_{2n+1}$  oder, was dasselbe ist, die Anzahl der  $C_nH_{2n+1}OH$  angibt.

Die Einsetzung der Reihe (13) in eine Symmetrieformel hat eine etwas andere Bedeutung als die der um das Glied 1 größeren Reihe (7): Die Einsetzung der Reihe (13) bedeutet, daß sämtliche substitutionsfähigen  $H$ -Atome des Grundstoffes durch Alkylradikale ersetzt werden.

(Hingegen mußten bei der in der 4. Regel besprochenen Einsetzung von (7) nicht notwendigerweise alle substitutionsfähigen Stellen durch Alkylradikale besetzt werden, sondern es durften etwelche  $H$ -Atome zurückbleiben — Einfluß des Gliedes 4!)

Die Reihe (13) zählt alle isomeren Alkohole in ihrer Gesamtheit ab. Es ist nun bemerkenswert, daß man aus der Gesamtheit der Alkohole ihre drei speziellen Arten, die primären, die sekundären und die tertiären Alkohole gewissermaßen herleiten kann.

Bei den primären Alkoholen ist dies klar. Einen primären Alkohol kann man sich (wenn nicht experimentell, so doch schematisch) so entstanden denken, daß eine bestimmte  $H$ -Stelle des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen und darauf ein Alkylradikal gesetzt wird. Die Anzahl der primären  $C_n H_{2n+1} OH$  ist also ebensogroß wie die Anzahl aller  $C_{n-1} H_{2n-1} OH$ . Daher ist die Reihe, welche die primären Alkohole ebenso abzählt, wie (13) alle Alkohole:

$$x^2 + x^3 + 2x^4 + 4x^5 + \dots = xg(x). \quad (14)$$

Der Faktor  $x$  bedeutet: zu  $C_{n-1} H_{2n-1} OH$  tritt noch ein weiteres  $C$  hinzu.

Die sekundären Alkohole entstehen (können als entstanden gedacht werden), wenn zwei  $H$ -Stellen des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen werden. Nun sind diese beiden Stellen vollkommen symmetrisch, ihre Symmetrieformel ist (10). Die abzählende Reihe [in analogem Sinn wie (13) und (14)] erhält man, indem man in (10)

$$f_1 = g(x), \quad f_2 = g(x^2)$$

setzt und, um das Hinzutreten eines weiteren  $C$ -Atoms zu berücksichtigen, den Faktor  $x$  hinzufügt:

$$x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2}. \quad (15)$$

Die tertiären Alkohole entstehen, wenn alle drei  $H$ -Stellen des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen und auf alle drei Alkylradikale gesetzt werden. Nun sind diese drei Stellen vollkommen symmetrisch, ihre Symmetrieformel ist (11). Die abzählende Reihe [in analogem Sinn wie (13), (14) und (15)] erhält man, wenn man in (11)

$$f_1 = g(x), \quad f_2 = g(x^2), \quad f_3 = g(x^3)$$

setzt, und, um das Hinzutreten eines weiteren  $C$ -Atoms zu berücksichtigen, den Faktor  $x$  hinzufügt:

$$x \frac{g(x)^3 + 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}. \quad (16)$$

Die Formel (14) zählt die primären, (15) zählt die sekundären, (16) die tertiären Alkohole ab. Sie enthalten zusammen alle Alkohole, mit einer Ausnahme: Der Methylalkohol kann genau genommen weder als primär noch als sekundär noch als tertiär gelten. Der Methylalkohol wird durch das einzige Glied  $x$  abgezählt (der Exponent ist 1: ein Kohlenstoffatom!). Fügt man also  $x$  und (14), (15), (16) durch Addition zusammen, so erhält man sämtliche, durch (13) abgezählten Alkohole: Daher das Resultat

$$g(x) = x + xg(x) + x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2} + x \frac{g(x)^3 + 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}. \quad (17)$$

Es mag sein, daß die vorangehende Herleitung der Formel (17) jedem Leser Mühe machen wird: dem Chemiker, weil er in der mathematischen, und dem Mathematiker, weil er in der chemischen Ausdrucksweise ungeübt ist. Jedoch ist die Formel (17) an und für sich vollkommen anschaulich: sie drückt nur aus, daß der Methylalkohol, die primären, die sekundären und die tertiären Alkohole zusammen alle Alkohole ausmachen, und daß diejenigen  $H$  von  $CH_3 \cdot OH$ , welche in  $H_3$  zusammengefaßt sind, sich vollkommen symmetrisch verhalten.

Die Formel (17) enthält nun das Gesetz, gemäß welchem die Anzahl der strukturisomeren  $C_n H_{2n+1} OH$  von der Anzahl  $n$  der enthaltenen Kohlenstoffatome abhängt. In der Tat: Bezeichnen wir mit  $T_n$  die Anzahl der strukturisomeren  $C_n H_{2n+1} OH$ ;  $T_n$  bedeutet die totale Anzahl der Alkohole mit  $n$  Kohlenstoffen, d. h. primäre, sekundäre und tertiäre zusammen<sup>1)</sup>. Es ist also  $T_1 = 1$ ,  $T_2 = 1$ ,  $T_3 = 2$ ,  $T_4 = 4$  usw.; es ist  $T_n$  genau der Koeffizient von  $x^n$  in der Reihe (13), so daß wir diese auch als

$$g(x) = T_1 x + T_2 x^2 + T_3 x^3 + \dots \quad (13^*)$$

schreiben können. Nehmen wir nun die Zahlen  $T_1, T_2, T_3, \dots$  als vorderhand unbekannt an (die Anzahl  $T_n$  ist uns ja bei größeren Werten von  $n$  tatsächlich unbekannt). Wir können nun die Zahlen  $T_1, T_2, T_3, \dots$  aus der Formel (17) bestimmen.

Setzen wir nämlich (13\*) in (17) ein, und entwickeln wir die rechte Seite nach wachsenden Potenzen von  $x$ . Man erhält nach vollkommen mechanischer Ausrechnung

$$\begin{aligned} & T_1 x + T_2 x^2 + T_3 x^3 + T_4 x^4 + \dots \\ = & x + T_1 x^2 + \left( T_2 + \frac{T_1^2 + T_1}{2} \right) x^3 + \left( T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3 + 3T_1^2 + 2T_1}{6} \right) x^4 + \dots \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Ich übernehme die Bezeichnung  $T_n$  von H. B. Henze und C. M. Blair, um dem Leser zu erleichtern, den Zusammenhang zu finden zwischen dem hier Gesagten und den Arbeiten dieser Autoren im J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3042—3046, 3077—3085; 55 (1933) 252—253, 680—686; 56 (1934) 157.



In dieser Gleichung muß jede Potenz von  $x$  links und rechts denselben Koeffizienten haben. Setzen wir die Koeffizienten von  $x$  links und rechts einander gleich, und ebenso für  $x^2$ ,  $x^3$ ,  $x^4$ , . . . . Wir erhalten

$$\begin{aligned} T_1 &= 1, \\ T_2 &= T_1, \\ T_3 &= T_2 + (T_1^2 + T_1)/2, \\ T_4 &= T_3 + T_2 T_1 + (T_1^3 + 3 T_1^2 + 2 T_1)/6, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Die erste dieser Gleichungen ergibt  $T_1$ . Die zweite ergibt, unter Berücksichtigung des gefundenen Wertes von  $T_1$ , den Wert von  $T_2$ , die dritte ergibt  $T_3$ , wenn wir die vorher ermittelten  $T_1$ ,  $T_2$  heranziehen, und ganz allgemein erhalten wir  $T_n$  rekursiv, d. h. auf  $T_1$ ,  $T_2$ , . . .  $T_{n-1}$  zurückgreifend.

Ich gehe auf die numerischen Einzelheiten nicht ein; denn soweit die numerische Ausrechnung in Frage kommt, fällt die hier gegebene Methode zur Ausrechnung der Anzahl  $T_n$  der isomeren  $C_n H_{2n+1} OH$  vollständig mit der Methode zusammen, welche Henze und Blair sehr klar und korrekt durchgeführt haben<sup>1)</sup>. Die Formel (17), welche das Gesetz der Rekursion in konzentriertester Form enthält, hat gewisse Vorteile (vgl. Nr. 8).

**6. Vorschlag einer neuen Bezeichnung zur Übersicht über die isomeren Derivate eines Grundstoffs.** Man kann aus dem bisher Besprochenen den Eindruck gewinnen, daß die Symmetrieformeln mit der Struktur der betrachteten organischen Verbindungen etwas Wesentliches zu tun haben: An und für sich stellen sie die Vertauschungsmöglichkeiten der substituionsfähigen Stellen des Moleküls in konzentrierter Form dar, und das Einsetzen bestimmter Ausdrücke in die Symmetrieformel entspricht dem Einsetzen bestimmter Substituenten in den Grundstoff so gut, daß durch mechanische Rechnung die Anzahl der Isomeren herauskommt. Man kann nun die hierzu notwendigen Rechenregeln, welche in Nr. 3 erklärt wurden, durch ein Bezeichnungssystem ersetzen, welches sich den üblichen chemischen Bezeichnungen gut anschließt und von den üblichen mathematischen Bezeichnungen nur eine kleine Konzession verlangt.

Ich erläutere die neue Bezeichnung am Beispiel der Benzolderivate. Setzen wir in die Formel (6)

$$x = X/H$$

1) Vgl. Fußnote auf der vorhergehenden Seite. Von den numerischen Resultaten von Henze und Blair kann ich insbesondere die Isomerenzahlen für  $C_{13} H_{27} OH$ ,  $C_{14} H_{30}$  und  $C_{16} H_{34}$  bestätigen.

und multiplizieren wir beide Seiten mit  $C^6H^6$ . Es entsteht die Formel (die algebraische Identität)

$$\frac{\left(1 + \frac{X}{H}\right)^6 + 4\left(1 + \frac{X^2}{H^2}\right)^3 + 3\left(1 + \frac{X}{H}\right)^2\left(1 + \frac{X^2}{H^2}\right)^2 + 2\left(1 + \frac{X^3}{H^3}\right)^2 + 2\left(1 + \frac{X^6}{H^6}\right)}{12} C^6H^6 \\ = C^6H^6 + C^6H^5X + 3C^6H^4X^2 + 3C^6H^3X^3 + 3C^6H^2X^4 + C^6HX^5 + C^6X^6.$$

Diese Gestalt ist nicht zufriedenstellend: die linke Seite ist unübersichtlich, die rechte Seite widerstrebt den Gewohnheiten des Chemikers. Stellen wir also auf der linken Seite die übersichtliche Symmetriemformel (1) wieder her, deuten wir die Einsetzung von

$$f = 1 + x = 1 + \frac{X}{H}$$

nur an, und verlangen wir von dem Mathematiker die (ihm nicht schwer fallende, ja gewohnte) Konzession, die Exponenten herunterzuziehen, aus  $C^6H^6$  das Symbol  $C_6H_6$  zu machen. So entsteht die Formel

$$\frac{f_1^6 + 4f_2^3 + 3f_1^2f_2^2 + 2f_3^2 + 2f_6}{12} C_6H_6 = \\ = C_6H_6 + C_6H_5X + 3C_6H_4X_2 + 3C_6H_3X_3 + 3C_6H_2X_4 + C_6HX_5 + C_6X_6.$$

Diese Formel, glaube ich, enthält in vollständiger und nachprüfbarer Weise alles, was man von ihr verlangen kann.

Sie enthält links:

Die Bezeichnung des Grundstoffes  $C_6H_6$ .

Die Bezeichnung des substituierten Bestandteils  $H$  im Nenner, die des Substituenten  $X$  (beliebiges einwertiges Radikal) im Zähler des einzusetzenden charakteristischen Ausdrucks

$$f = 1 + (X/H).$$

Die Symmetriemformel (1), welche, in konzentrierter Form, nur angibt, welche Vertauschungen der substitutionsfähigen Stellen die chemische Theorie zuläßt.

Sie enthält rechts:

Die Aufzählung der Substitutionsprodukte, jedes mit der ihm zukommenden Anzahl der Strukturisomeren.

Die Formel — dies ist die Hauptsache — ist ableitbar oder nachprüfbar: Es genügt für  $f$  den Ausdruck einzusetzen, die Indizes wieder in die Höhe zu ziehen (aus  $C_6H_2X_4$  wieder  $C^6H^2X^4$  zu machen), und es entsteht eine algebraische Identität.

Man setze in der Reihe (8)

$$x = CH^2 = CH^3/H$$

und schreibe sich die Gleichung auf, aus der sie durch Anwendung der 4. Regel entsprungen ist; durch analoge Umformung erhält man

$$\frac{f_1^3 + 4f_2^3 + 3f_1^2f_2^2 + 2f_3^3 + 2f_6}{12} C_6H_6 =$$

$$f = 1 + \frac{CH_3}{H} + \frac{C_2H_5}{H} + \frac{2C_3H_7}{H} + \frac{4C_4H_9}{H} + \dots$$

$$= C_6H_6 + C_7H_8 + 4C_8H_{10} + 8C_9H_{12} + 22C_{10}H_{14} + \dots$$

Die linke Seite stellt die Ersetzung von  $H$  durch die Alkylradikale  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ... in dem Benzol dar, dessen Symmetrie in Erinnerung gerufen wird, die rechte Seite zählt die Produkte der Ersetzung, jedes mit seiner Isomerenanzahl auf, und die ganze Formel ist eine, nur durch die Stellung der Exponenten maskierte, algebraische Identität.

**7. Allgemeine Fassung der mit den Symmetrieformeln lösbaren Aufgaben.** Es wurden bisher die Symmetrien der substitutionsfähigen Stellen gewisser organischer Stoffe betrachtet. Will man aber die Betrachtung auf andere Symmetrien ausdehnen, etwa auf Symmetrien, welche die anorganische Chemie oder die Kristallographie darbietet, so empfiehlt es sich, den mathematischen Zusammenhang, der hinter den bisherigen Beispielen steckt, in den Vordergrund zu stellen und allgemein zu formulieren. Bei dieser allgemeinen Formulierung muß man aber einige mathematische Begriffe gebrauchen, welche nicht zu den ersten Elementen gehören und um deren explizite Erwähnung wir bisher herumgekommen sind, allerdings etwas auf Kosten der Kürze.

Ich will also die allgemeine mathematische Aufgabe formulieren, von deren Lösung wir schon wiederholt Gebrauch gemacht haben. Ich lasse an einer Stelle eine unwesentliche Spezialisierung eintreten: ich spreche von drei Sorten von Gegenständen, anstatt von einer beliebigen Anzahl  $n$  von Sorten zu sprechen. Ich gebrauche eine möglichst konkrete, räumliche Gegenstände heranziehende Einkleidung, und lege die Daten der Aufgabe in drei Etappen dar.

(I) Gegeben ist eine Reihe von Figuren. Diese Figuren enthalten drei Sorten von Gegenständen, sagen wir rote, blaue und gelbe Kugeln. Wenn aber die Reihe der Figuren gegeben ist, so ist mitgegeben die Anzahl derjenigen Figuren, die genau  $k$  rote,  $l$  blaue und  $m$  gelbe Kugeln enthalten; diese Anzahl sei mit  $a_{klm}$  bezeichnet.

(II) Gegeben sind  $p$  bestimmte Punkte im Raum. Gegeben ist ferner eine Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}$ , welche  $h$  Deckoperationen (Permutationen) umfaßt, d. h. das System der  $p$  Punkte auf  $h$  verschiedene Weisen miteinander zur Deckung bringt. Wenn aber die Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}$  gegeben ist, so ist mitgegeben die Anzahl derjenigen Deckoperationen, welche die  $p$  Punkte auf folgende besondere Art permutieren:  $j_1$  Punkte bleiben am Platze,  $2j_2$  Punkte, zu  $j_2$  Paaren geordnet, werden paarweise vertauscht,  $3j_3$  Punkte, in  $j_3$  Zyklen angeordnet, werden zyklisch zu dritt vertauscht,  $4j_4$  Punkte, in  $j_4$  Zyklen angeordnet, werden zyklisch zu vierten vertauscht usw.; die Anzahl solcher Deckoperationen sei mit  $H_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_p}$  bezeichnet. Natürlich muß zwischen den Anzahlen  $j_1, j_2, j_3, \dots$  der Zyklen verschiedener Ordnungen, da ja insgesamt  $p$  Punkte da sind, der Zusammenhang

$$1j_1 + 2j_2 + 3j_3 + \dots + pj_p = p \quad (18)$$

bestehen. Wird die Summe über alle mit (18) verträglichen Systeme  $j_1, j_2, \dots$  erstreckt, so ist natürlich

$$\sum H_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_p} = h. \quad (19)$$

(III) Wenn wir  $p$  Figuren aus der unter (I) erwähnten Reihe in den  $p$  unter (II) genannten Punkten aufstellen, so entsteht eine Konfiguration. Es ist gestattet, was ausdrücklich hervorgehoben sei, die Figuren zu wiederholen, d. h. dieselbe Figur auch in mehreren, eventuell auch in allen Punkten derselben Konfiguration aufzustellen. Zwei Konfigurationen sind natürlich nur dann als gleich zu betrachten, wenn an jeder Stelle, Punkt für Punkt, dieselben Figuren aufgestellt sind. Es können aber auch zwei verschiedene Konfigurationen in bezug auf die Gruppe  $\mathfrak{S}$  gleichwertig sein, nämlich dann, und nur dann, wenn es in der Gruppe  $\mathfrak{S}$  eine Deckoperation gibt, welche die beiden Konfigurationen miteinander zur Deckung bringt.

(IV) Man lenke die Aufmerksamkeit auf diejenigen Konfigurationen, welche gegebene Anzahlen von den dreierlei Kugeln enthalten, sagen wir  $k$  rote,  $l$  blaue und  $m$  gelbe; man vernachlässige den Unterschied von solchen, die in bezug auf die Gruppe  $\mathfrak{S}$  gleichwertig sind und man suche die Gesamtzahl der in bezug auf  $\mathfrak{S}$  ungleichwertigen Konfigurationen mit Kugelinhalt  $k, l, m$ . Die gesuchte Zahl sei mit  $A_{k, l, m}$  bezeichnet.

Der Lösung geht eine Zusammenfassung des Gegebenen wie auch des Gesuchten zu algebraischen Gebilden, deren Besprechung folgt, voran.



(I') Man faßt die mit der Angabe der Figurenreihe mitgegebenen Anzahlen  $a_{k\ell m}$  zu einer Reihe zusammen, die nach wachsenden Potenzen von drei Veränderlichen  $x, y, z$  zu ordnen ist:

$$f(x, y, z) = \sum a_{k\ell m} x^k y^\ell z^m \\ = a_{000} + a_{100}x + a_{010}y + a_{001}z + a_{200}x^2 + a_{110}xy + \dots$$

In dieser Reihe sind die Veränderlichen den Kugelsorten zugeordnet:  $x$  den roten,  $y$  den blauen,  $z$  den gelben Kugeln. Jeder Koeffizient gibt die Anzahl der verschiedenen Figuren mit spezifiziertem Kugelinhalt an; wie groß der Inhalt an Kugeln jeder Sorte sei, wird durch den Exponenten der betreffenden Variablen spezifiziert. Die Reihe zählt also die Figuren nach ihrem Inhalt ab; man könnte sie die abzählende Potenzreihe der Figuren nennen. Die Funktion  $f(x, y, z)$ , welche entwickelt die abzählende Potenzreihe erzeugt, nennt man die erzeugende Funktion der Figuren.

(II') Man faßt die mit der Angabe der Gruppe  $\S$  mitgegebenen Anzahlen  $H_{j_1, j_2, \dots, j_p}$  zu einem algebraischen Gebilde zusammen:

$$\frac{1}{h} \sum H_{j_1, j_2, \dots, j_p} f_1^{j_1} f_2^{j_2} \dots f_p^{j_p}; \quad (20)$$

die Summation ist [wie früher in (19)] über alle mit (18) verträglichen Systeme  $j_1, j_2, \dots$  zu erstrecken. Es ist (20) die an vielen speziellen Beispielen vorgeführte Symmetriemformel der Permutationsgruppe  $\S$ .

(IV') Genau so, wie unter (I') die gegebenen Anzahlen  $a_{k\ell m}$  der Figuren zur erzeugenden Funktion  $f(x, y, z)$  zusammengefaßt wurden, werden jetzt die gesuchten Anzahlen  $A_{k\ell m}$  der in bezug auf  $\S$  ungleichwertigen Konfigurationen zur erzeugenden Funktion

$$F(x, y, z) = \sum A_{k\ell m} x^k y^\ell z^m \\ = A_{000} + A_{100}x + A_{010}y + A_{001}z + A_{200}x^2 + A_{110}xy + \dots$$

zusammengefaßt.

Wenn es uns gelingt, die erzeugende Funktion  $F(x, y, z)$  der in bezug auf  $\S$  ungleichwertigen Konfigurationen zu finden, dann erhalten wir, mittels der Entwicklung von  $F(x, y, z)$ , alle gesuchten Anzahlen mit einem Schlag. Nun besteht die allgemeine Regel: Die erzeugende Funktion  $F(x, y, z)$  der in bezug auf  $\S$  ungleichwertigen Konfigurationen entsteht aus der Symmetriemformel, wenn in dieselbe die erzeugende Funktion  $f(x, y, z)$  der gegebenen Figuren eingesetzt wird. Das Einsetzen von  $f(x, y, z)$  ist wie in Nr. 3 erläutert

vorzunehmen. Es besteht die mit der formulierten Regel gleichbedeutende Formel

$$F(x, y, z) = \frac{1}{h} \sum H_{i_1 i_2 \dots i_p} f(x, y, z)^{i_1} f(x^2, y^2, z^2)^{i_2} \dots f(x^p, y^p, z^p)^{i_p}. \quad (21)$$

Man überzeuge sich, daß die gegebene allgemeine Regel die in Nr. 3 besprochenen speziellen Regeln umfaßt.

(I'') Die »Figuren« der allgemeinen Aufgabe bedeuten in den behandelten chemischen Fragen die zu substituierenden Radikale.

Im Falle der 4. Regel sind die »Figuren« die Alkylradikale, zu welchen allerdings noch das Radikal  $H$ —hinzuzunehmen ist. Es gibt nur eine Sorte von »Kugeln«, die  $C$ -Atome. In der erzeugenden Funktion der »Figuren«

$$f(x) = 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + \dots$$

gibt der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl derjenigen Alkylradikale (»Figuren«) an, deren Inhalt an Kohlenstoffatomen (an »roten Kugeln«) durch den Exponenten von  $x^n$  spezifiziert wird.

Im Falle der 3. Regel gibt es drei Sorten von »Kugeln«: die dreierlei einwertigen Radikale  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Die hieraus gebildeten »Figuren« sind sehr einfach: Je eines dieser Radikale bildet, für sich genommen, eine »Figur«, und es kommt eine vierte »Figur« hinzu, die »leer« von allen drei Sorten  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ist: das Radikal  $H$ — (das ja auch die substitutionsfähige Stelle einnehmen kann). Die erzeugende Funktion dieser 4 »Figuren« ist

$$f(x, y, z) = 1 + x + y + z.$$

(II'') Die  $p$  Punkte sind die  $p$  ursprünglich mit  $H$ -Atomen besetzten Stellen der Strukturformel des Grundstoffes, auf welchen Substituenten eingesetzt werden können. Die  $h$  Deckoperationen der Gruppe  $\mathfrak{S}$  sind Drehungen, welche die  $p$  substitutionsfähigen Stellen untereinander permutieren. Für das Benzol ist  $p = 6$ ,  $h = 12$ , für das Naphthalin  $p = 8$ ,  $h = 4$ , usw.

(III'') Durch Einsetzen von  $p$  Radikalen aus dem in (I'') aufgezählten Vorrat auf die  $p$  substitutionsfähigen Stellen entsteht eine »Konfiguration« von Radikalen. Zwei in der Zeichnung als verschieden erscheinende Konfigurationen können jedoch physikalisch gleichwertig sein, nämlich dann, wenn sie durch eine Drehung der Figur, d. h. durch eine Permutation der Gruppe  $\mathfrak{S}$ , miteinander zur Deckung gebracht werden können. Also sind zwei Konfigurationen dann und nur dann als physikalisch gleichwertig zu betrachten, wenn sie, genau im Sinne der Erläuterung unter (III), in bezug auf die Gruppe  $\mathfrak{S}$  gleichwertig sind.

(IV'') Die Gesamtanzahl der in bezug auf § ungleichwertigen Konfigurationen mit gegebenem Inhalt an Kugeln zu suchen, kommt also auf dasselbe hinaus, wie die physikalisch verschiedenen Derivate mit gegebener Molekularformel, also die Anzahl gewisser Isomere zu suchen.

**8. Einige besondere Fragen.** Am Ende dieser Ausführungen sollen noch einige ziemlich heterogene spezielle Fragen rasch berührt werden.

1. Um die in der allgemeinen Fassung der Nr. 7 vorkommende Gruppe § zu beschreiben, muß man die zugelassenen Deckoperationen angeben, es genügt nicht, bloß die Lage der  $p$  Punkte im Raume zu kennen. Hierzu ein Beispiel: Die  $p = 6$  Punkte seien die Ecken eines geraden Prismas mit einem gleichseitigen Dreieck als Grundfläche. Wenn § aus allen Drehungen besteht, welche das Prisma in sich selbst überführen, so ist  $h = 6$  und die Symmetriemformel

$$(f_1^6 + 3f_2^3 + 2f_3^2)/6.$$

Wenn hingegen § aus allen Drehungen und Spiegelungen besteht, welche das Prisma zuläßt, so ist  $h = 12$  und die Symmetriemformel stimmt vollständig überein mit der Symmetriemformel (4) des Benzolsechsecks. Die Ladenburgsche Prismenformel und die Kékulé'sche Sechseckformel des Benzols liefern also dieselben Zahlen für die isomeren Derivate, wenn man mit dem Prisma alle Drehungen und Spiegelungen vornimmt, jedoch liefern sie nicht dieselben Zahlen, sobald das Prisma nur bewegt, nicht aber in sich selbst gespiegelt werden darf. Dieser Punkt wäre bei der Diskussion der Benzolkonstitution zu beachten.

Ein zweites Beispiel zu derselben Distinktion liefert die Anordnung von 6 substitutionsfähigen Stellen in den Ecken des Oktaeders, welche Anordnung ja bei den Wernerschen Koordinationsvorstellungen eine Rolle spielt. Sind nur Bewegungen des Oktaeders zugelassen, so ist  $h = 24$  und die Symmetriemformel lautet:

$$(f_1^6 + 8f_3^2 + 3f_1^2f_2^2 + 6f_2^3 + 6f_1^2f_4)/24.$$

Sind hingegen Bewegungen und Spiegelungen zugelassen, so ist  $h = 48$  und die Symmetriemformel wird

$$(f_1^6 + 8f_3^2 + 9f_1^2f_2^2 + 7f_2^3 + 6f_1^2f_4 + 8f_6 + 3f_2f_1^4 + 6f_2f_4)/48.$$

2. Ausgehend von der abzählenden Potenzreihe  $g(x)$  [vgl. (13)] der isomeren Alkylradikale, oder was auf dasselbe herauskommt, der (gesättigten) Alkohole, kann man die abzählenden Potenzreihen verschiedener aliphatischer Verbindungen verhältnismäßig einfach aufstellen. Gemeint ist damit, wie in Nr. 7, eine Potenzreihe, worin der Koeffizient von  $x^n$  die Anzahl der betreffenden Isomere mit  $n$  Kohlenstoffatomen angibt.

Z. B. ist die erzeugende Funktion der abzählenden Potenzreihe für die isomeren Karbonsäureester<sup>1)</sup>  $R'COOR$

$$x(1 + g(x))g(x),$$

für die isomeren Ketone  $R_1COR_2$

$$x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2},$$

für die isomeren Verbindungen von der Art  $X^{IV} R_1 R_2 R_3 R_4$ , wobei  $X^{IV}$  ein bestimmtes vierwertiges Radikal mit 4 symmetrischen Valenzen bedeutet (z. B. für Bleitetraalkyle):

$$[g(x)^4 + 8g(x)g(x^3) + 3g(x^2)^2 + 6g(x)^2g(x^2) + 6g(x^4)]/24$$

usw. Unter Beachtung dieser und ähnlicher Formeln könnte man die oben erwähnten numerischen Rechnungen von Henze und Blair benutzen, um Tabellen für die Anzahl der isomeren Alkyllderivate des Benzols und anderer Stoffe (vgl. Nr. 2) bis zu großen  $C$ -Anzahlen aufzustellen; man könnte dies sogar mit verhältnismäßig wenig Mühe tun. Tabellen mit großen  $C$ -Zahlen sind aber wohl mehr eine Kuriosität. Das Kuriose ist das rasche Anwachsen der Isomerenzahlen. Hierüber kann man aber auch, ohne die Tabellen anzulegen, auf Grund der Gleichung (17) folgendes aussagen: Um die Anzahl der isomeren  $C_n H_{2n+2}$  anzuschreiben, braucht man, sobald  $n$  genügend groß ist, mindestens  $n/3$  Ziffern, und dasselbe gilt für die homologen Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$ , ferner die Benzolderivate  $C_{6+n} H_{6+2n}$  usw.

Das hier Angedeutete wird systematisch behandelt in der nachfolgenden Zahlentabelle I und Formeltabelle IV.

3. Wie schon betont, ist in den vorangehenden Rechnungen nur die Strukturisomerie, nicht die Stereoisomerie berücksichtigt. Die Berücksichtigung der Stereoisomerie bringt keine prinzipielle Schwierigkeit mit sich. Hier will ich zunächst folgendes, mehr kuriose Resultat mitteilen. Die Anzahl der voneinander verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche sich in allen strukturisomeren Paraffinen  $C_n H_{2n+2}$  zusammen befinden, ist der Koeffizient von  $x^n$  in der Entwicklung der Funktion

$$x \frac{g(x)^4 + 8g(x)g(x^3) + 3g(x^2)^2 - 6g(x)^2g(x^2) - 6g(x^4)}{24} + x \frac{g(x)^3 - 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}.$$

Hierbei ist, wie bisher,  $g(x)$  der Formel (13) zu entnehmen.

1)  $R'$  und  $R$  bedeuten Alkylradikale —  $C_n H_{2n+1}$ , jedoch  $R'$  mit und  $R$  ohne Einschluß des Falls  $n = 0$ , d. h. von  $H$ —. Weiter unten bedeuten  $R_1, R_2$  wie auch  $R_3, R_4$  Alkylradikale, ohne Einschluß von  $H$ .



4. Die Schwierigkeiten, welche die Einbeziehung der Stereoisomerie in die Rechnung bietet, sind nicht so sehr mathematischer Natur, sondern rühren wohl mehr davon her, daß die theoretischen Vorstellungen über Stereoisomerie mannigfacher und zum Teil weniger gefestigt sind als die über Strukturisomerie.

Um auf gewisse Berechnungsmöglichkeiten hinzuweisen, betrachte ich den etwas speziellen Fall des Diphenyls,  $(C_6H_5)_2$ . Eine zur Diskussion stehende Theorie nimmt die Querstellung der beiden Benzolringe an (zur Erklärung optischer Aktivität, infolge Behinderung der Drehungsmöglichkeit durch ausgedehnte Substituenten). Die Hypothese der Querstellung kommt darauf hinaus, dem Diphenylmolekül die Symmetrie von zwei gleichen, regelmäßigen, starren und starr verbundenen Sechsecken zuzuschreiben, deren Ebenen sich rechtwinklig schneiden, und zwar so, daß jedes Sechseck durch die Verlängerung der Ebene des andern Sechsecks entlang einer Diagonale geschnitten wird. Die Symmetrieformel der beiden so gekoppelten Sechsecke kann man (vgl. unter 1.) auf zwei Arten aufstellen: Erstens unter Zugrundelegung von Drehungen, zweitens unter Zugrundelegung von Drehungen und Spiegelungen. Im ersten Fall ist die Symmetrieformel identisch mit der Symmetrieformel (3) des Anthrazens, im zweiten Fall ist sie

$$\frac{f_1^0 + f_1^2 f_2^2 + 2f_2^5 + 2f_1^4 f_2^2 + 2f_4^2 f_2}{8}. \quad (22)$$

Will man unter der Hypothese der Querstellung, bei Angabe bestimmter Substituenten die Anzahl der möglichen Paare optischer Antipoden berechnen, so berechne man die Anzahl der Isomeren nach beiden Formeln (3) und (22); die Differenz der so erhaltenen Isomerenzahlen ergibt die Anzahl der Antipodenpaare. Auf diese Berechnungsmöglichkeit wollte ich hinweisen.

5. Das Wesentlichste, was ich über die Berechnung von Stereoisomerenzahlen mitzuteilen habe, ist die Lösung von zwei Aufgaben, welche die Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$  betreffen.

Die erste Aufgabe lautet so: Wie groß ist die Anzahl derjenigen theoretisch möglichen strukturisomeren Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$ , welche genau  $\alpha$  asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten?

Nennen wir die gesuchte Anzahl  $T_n^{(\alpha)}$ . (Um den Anschluß an die in Nr. 5 eingeführte Bezeichnung  $T_n$  herzustellen, bemerke man, daß

$$T_n^{(0)} + T_n^{(1)} + T_n^{(2)} + \dots = T_n$$

ist.) Zur Berechnung der Anzahl  $T_n^{(\alpha)}$  ist die erzeugende Funktion

$$Q(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} T_n^{(a)} x^n y^a \quad (23)$$

zu betrachten. Diese erzeugende Funktion genügt der Gleichung

$$Q(x, y) = 1 + xQ(x, y)Q(x^2, y^2) + xy[Q(x, y)^3 - 3Q(x, y)Q(x^2, y^2) + 2Q(x^3, y^3)]/6 \quad (24)$$

Die zweite Aufgabe lautet so: Wie groß ist die Gesamtzahl der theoretisch möglichen stereoisomeren Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$ ?

Bekanntlich gibt eine Verbindung mit  $\alpha$  asymmetrischen Kohlenstoffatomen im allgemeinen zu  $2^\alpha$  Stereoisomeren Anlaß, jedoch muß diese Anzahl in Ausnahmefällen, bei »gegenseitiger Kompensation der Asymmetrien«, durch eine kleinere ersetzt werden. Demnach ist die gesuchte Anzahl entweder gleich

$$T_n^{(0)} + 2T_n^{(1)} + 4T_n^{(2)} + 8T_n^{(3)} + \dots$$

oder kleiner, je nachdem die Kompensation der Asymmetrien bei allen  $C_nH_{2n+1}OH$  ausbleibt oder bei einigen eintritt.

Zur genauen Lösung der gestellten Aufgabe betrachte man die erzeugende Funktion  $s(x)$ , d. h. die Funktion, in deren Entwicklung der Koeffizient von  $x^n$  die Gesamtzahl der stereoisomeren  $C_nH_{2n+1}OH$  ist. Diese erzeugende Funktion genügt der Gleichung

$$s(x) = 1 + x[s(x)^3 + 2s(x^3)]/3. \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) gestatten, die gesuchten Anzahlen rekursive zu berechnen; einige numerische Angaben sind in Tabelle II zu finden. Hier erwähne ich einige Folgerungen der Gleichungen (24) und (25): Wenn man die Reihe der Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$  bei  $CH_3OH$  anfangen zu immer größeren Kohlenstoffzahlen fortschreitend durchläuft, so tritt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom das erstemal bei  $C_4H_9OH$  auf, 2 asymmetrische Kohlenstoffatome treten zuerst bei  $C_6H_{13}OH$ , 3 bei  $C_8H_{17}OH$  auf, allgemein treten  $\alpha$  asymmetrische Kohlenstoffatome zuerst bei  $C_{2\alpha+2}H_{4\alpha+5}OH$  auf, und zwar gibt es nur eine einzige Struktur bei dieser Kohlenstoffzahl  $n = 2\alpha + 2$ , welche  $\alpha$  asymmetrische C besitzt. — Die Kompensation von Asymmetrien (die Erniedrigung der Zahl  $2^\alpha$ ) tritt zuerst bei  $C_{13}H_{27}OH$  auf, und zwar nur bei einer einzigen Struktur von dieser Form.

Tabellenteil<sup>1)</sup>.

Tabelle I. Anzahl der Strukturisomeren für homologe Reihen und Alkylderivate.

$n$	1	2	3	4	5	6	
$C_n H_{2n+2}$	1	1	1	2	3	5	Paraffine
$C_n H_{2n+1} X$	1	1	2	4	8	17	Alkyle
$C_n H_{2n} X Y$	1	2	5	12	31	80	Disubstituierte Paraffine
$C_n H_{2n} X_2$	1	2	4	9	21	52	
$C_n H_{2n-1} X Y Z$	1	4	13	42	131	402	Trisubstituierte Paraffine
$C_n H_{2n-1} X_2 Y$	1	3	9	27	81	240	
$C_n H_{2n-1} X_3$	1	2	5	14	39	109	
$X^{II} C_n H_{2n+2}$	1	2	3	7	14	32	Valenzen von $X^{II}$ ( $X^{III}$ , $X^{IV}$ ) gleichar- tig, an Alkyle (mono- subst. Alkyl) gebun- den.
$X^{III} C_n H_{2n+3}$	1	2	4	8	17	39	
$X^{IV} C_n H_{2n+4}$	1	2	4	9	18	42	
$X^{II} C_n H_{2n+1} Y$	2	4	10	25	64	166	
$Y^{II} C_n H_{2n+2}$	2	3	6	13	28	62	Val. $Y^{II}$ ungleich, an Alkyle gebunden.
$C_{n+6} H_{2n+6}$	1	4	8	22	51	136	
$C_{n+10} H_{2n+8}$	2	12	32	110	310	920	Benzol-Homologen
$C_{n+14} H_{2n+10}$	3	18	61	225	716	2272	Naphthalin- »
$C_{n+14} H_{2n+10}$	5	30	115	425	1396	4440	Anthrazen- »
$SC_{n+4} H_{2n+4}$	2	6	12	31	72	178	Phenanthren- » Thiophen- »

**Erläuterungen zu Tabelle I.** Zu den Alkylen  $-C_n H_{2n+1}$  wird im folgenden auch der Fall  $n = 0$ , d. h. das Radikal  $-H$  mit hinzugerechnet, um formale Gleichmäßigkeit zu erzielen.

$X$ ,  $Y$ ,  $Z$  bedeuten einwertige Radikale; jedes substituiert in den hier berücksichtigten Verbindungen ein  $-H$  und ist an ein  $C$  des Stammkörpers gebunden. Es sind  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  als voneinander unabhängig angenommen (vgl. Nr. 3, Bemerkung nach Regel 3). Übliche Beispiele für solche Radikale sind  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ .

$X^{II}$  und  $Y^{II}$  bedeuten zweiwertige Radikale, deren beide Valenzen an Alkyle gebunden sind (bzw. in der Verbindung  $X^{II} C_n H_{2n+1} Y$ , die eine Valenz an ein monosubstituiertes Alkyl). Der Unterschied ist der, daß die beiden Valenzen von  $X^{II}$  gleichartig, während die von  $Y^{II}$  ungleichartig sind. Beispiele von  $X^{II}$  (Valenzen gleichartig) sind:  $-O-$  in einem Äther,  $\equiv CO$  in einem Keton. Ein Beispiel für  $Y^{II}$  (Valenzen ungleichartig) ist  $-C-O-$  in einem Karbonsäureester.

||  
O

$X^{III}$  bedeutet ein dreiwertiges,  $X^{IV}$  ein vierwertiges Radikal; sämtliche Valenzen von  $X^{III}$  wie die von  $X^{IV}$  sind an Alkyle gebunden. Es wird angenommen, daß alle drei Valenzen von  $X^{III}$  (alle vier von  $X^{IV}$ ) völlig gleichartig sind (sie haben höchste Symmetrie in der Ausdrucksweise der Nr. 4). Beispiel für  $X^{III}$  ist  $\equiv N^{III}$  in den Aminen.

1) Für Mitarbeit am Tabellenteil danke ich hier meinem Neffen ing. chem. J. Pólya.

$n$  ist die Ordnungszahl der Zahlenspalten; es variiert  $n$  von 1 bis 6. Die chemische Bedeutung von  $n$  ändert sich von Zeile zu Zeile, sie ist der am Anfang der Zeile stehenden, für die Zeile charakteristischen Formel zu entnehmen. Manchmal bedeutet  $n$  die Anzahl aller Kohlenstoffatome, manchmal bedeutet es die Anzahl gewisser besonderer Kohlenstoffatome: In der Zeile  $C_n H_{2n+2}$  (Paraffine) ist  $n$  die Anzahl aller  $C$ , in der Zeile  $C_{n+6} H_{2n+6}$  (Benzolderivate) ist  $n$  die Anzahl der nicht in dem Benzolring befindlichen  $C$ ; in der Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  ist  $n$  die Anzahl aller  $C$ , wenn  $X = OH$  (Alkohole), hingegen ist  $n$  um 1 kleiner als die Anzahl aller  $C$ , wenn  $X = COOH$  (Säuren).

Bei den disubstituierten Paraffinen,  $C_n H_{2n} XY$  und  $C_n H_{2n} X_2$ , können die beiden Substituenten sowohl an dasselbe  $C$  wie an zwei verschiedene  $C$  gebunden sein, beide Fälle sind mitgerechnet. Bei den trisubstituierten Paraffinen  $C_n H_{2n-1} XYZ$ ,  $C_n H_{2n-1} X_2 Y$  und  $C_n H_{2n-1} X_3$  können die Substituenten auf ein, auf zwei oder auf drei Kohlenstoffatome verteilt sein, alle drei Fälle sind mitgerechnet.

Bei den Alkylderivaten  $X^{II} C_n H_{2n+2}$ ,  $X^{III} C_n H_{2n+3}$ ,  $X^{IV} C_n H_{2n+4}$ ,  $Y^{II} C_n H_{2n+2}$  sind alle Valenzen der Radikale  $=X^{II}$ ,  $\equiv X^{III}$ ,  $\equiv X^{IV}$ ,  $=Y^{II}$  durch Alkyle gesättigt, wobei, wie schon eingangs erwähnt, sowohl  $-H$  wie die eigentlichen Alkyle  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ... mitgerechnet sind.

In der Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+1} Y$  ist von den beiden gleichartigen Valenzen von  $=X^{II}$  die eine an eines der Radikale  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ..., die andere an eines der Radikale  $-Y$ ,  $-CH_2Y$ ,  $-C_2H_4Y$ , ... gebunden; alle diese Fälle sind mitgerechnet.

Der Tabelle I sind die Isomerenzahlen einer großen Mannigfaltigkeit von Verbindungen zu entnehmen, wozu allerdings etwas Überlegung, insbesondere eine geeignete Deutung der unbestimmt gelassenen Radikale  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $X^{II}$ ,  $Y^{II}$ ,  $X^{III}$ ,  $X^{IV}$  und hie und da die Kombination mehrerer Zeilen erforderlich ist. Ich bespreche nur die wichtigsten Typen gesättigter aliphatischer Verbindungen.

Alkohole (einwertige). Aus Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  für  $X = OH$ .

Äther. Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+2}$  ergibt für  $X^{II} = -O-$  Äther und Alkohole zusammen, mit Rücksicht darauf, daß die Besetzung der Valenzen von  $-O-$  mit  $-H$  zulässig ist. Man subtrahiert also aus den Zahlen der Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+2}$  die entsprechenden Zahlen der Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  mit  $X = OH$ . Z. B. ergibt sich die Anzahl der isomeren Äther von der Formel  $C_4 H_{10} O$  zu  $7 - 4 = 3$ .

Aldehyde. Aus Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  für  $X = -COH$ .

Ketone. Differenz entsprechender Zahlen der Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+2}$  mit  $X^{II} = \text{>CO}$  und der Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  mit  $X = -COH$ . (Überlegung wie für Äther.)

Karbonsäuren. Aus Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  mit  $X = COOH$ .

Karbonsäureester. Differenz entsprechender Zahlen der Zeile  $Y^{II} C_n H_{2n+2}$  mit  $Y^{II} = -COO-$  und der Zeile  $C_n H_{2n+1} X$  mit  $X = -COOH$ . (Überlegung, wie bei Äther und Ketonen;  $Y^{II} C_n H_{2n+2}$  ist heranzuziehen, nicht etwa  $X^{II} C_n H_{2n+2}$ , weil die beiden Valenzen von  $-COO-$  ungleichartig sind!)

Glykole (zweiwertige Alkohole). In der Zeile  $C_n H_{2n} X_2$  sind sowohl die Fälle mitgerechnet, in welchen beide  $X$  an dasselbe  $C$ , wie auch die Fälle, in welchen die zwei  $X$  an verschiedene  $C$  gebunden sind. Nur die letzteren kommen für die Glykole in Frage, mit  $X = OH$ . Die Anzahl der ersteren Fälle (beide  $X$  an dasselbe  $C$ ) sind der Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+2}$  zu entnehmen, mit  $X^{II} = \text{>C(OH)}_2$  (oder, was auf dasselbe hinausläuft, aber chemisch mehr Sinn hat, mit  $X^{II} = \text{>CO}$ ). In Zeile  $C_n H_{2n} X_2$  mit  $X = OH$  ist  $n$  die Anzahl aller  $C$ , in Zeile  $X^{II} C_n H_{2n+2}$  mit  $X^{II} = \text{>C(OH)}_2$  ist  $n$  um eins kleiner als die Anzahl aller  $C$ : Man erhält die Anzahl der Glykole, wenn



man aus den Zahlen der ersterwähnten Zeile nicht die entsprechenden, sondern die davon links gelegenen Zahlen der zweiterwähnten Zeile subtrahiert. Z. B. ergibt sich die Anzahl der isomeren Glykole von der Formel  $C_5H_{12}O_2$  zu  $21 - 7 = 14$ .

Dreiwertige Alkohole. Aus Zeile  $C_nH_{2n-1}X_3$  für  $X = OH$  und aus Zeile  $X^{II}C_nH_{2n+1}Y$  für  $X^{II} = C(OH)_2$  und  $Y = OH$  durch Differenzbildung, wobei die Zahlen in der zweiten Reihe eine Stelle links von den Zahlen der ersten Reihe zu nehmen sind. (Wie bei den Glykolen.)

Die bisher nichtberücksichtigten Zeilen ergeben die Isomerenzahlen für andere, wohl weniger wichtige Verbindungen. Z. B. ergeben sich die Isomerenzahlen aus Zeile  $C_nH_{2n}XY$  mit  $X = COOH$  und  $Y = OH$  für die Monooxykarbonsäuren, aus der Differenz der Zeilen  $X^{IV}C_nH_{2n+4}$  und  $X^{III}C_nH_{2n+3}$  für die Bleitetralkyle usw.

Die fünf letzten Zeilen betreffen die Homologen (Alkylderivate) von fünf zyklischen Stammkörpern. Z. B. enthält die Anzahl 4 in Zeile  $C_{n+6}H_{2n+6}$  und Spalte  $n = 2$  das Äthylbenzol und die drei Xylole. Auch einige dieser Zeilen sind mehrfacher Interpretation fähig. Daß die Derivate von Anthrazen und Pyren die gleiche Isomerenzahlen haben, geht aus Nr. 2 hervor, da ja die beiden Moleküle dieselbe Symmetriemformel (3) besitzen. (Über Anthrazen und Diphenyl vgl. Nr. 8, unter 4.) Es ist noch leichter zu sehen, daß die entsprechenden Derivate von Furan und Thiophen die gleichen Isomerenzahlen haben, und dasselbe Verhältnis besteht zwischen Anthrachinon und Naphthalin.

Es sei noch hingewiesen auf die Tabellen von Henze und Blair, a. a. O., welche 8 von den 17 Zeilen der Tabelle I sofort bis zu  $n = 20$  weiterzuführen gestatten und auch die Weiterführung der übrigen Zeilen erleichtern, wenn man die Formeln der Tabelle IV berücksichtigt.

Tabelle II. Anzahl der strukturisomeren  $C_nH_{2n+1}OH$  mit einer gegebenen Zahl von asymmetrischen C-Atomen.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0 asymmetrische C	1	1	2	3	5	8	14	23	39
1 „ „	—	—	—	1	3	8	20	46	102
2 „ „	—	—	—	—	—	1	5	19	63
3 „ „	—	—	—	—	—	—	—	1	7
Strukturisomere	1	1	2	4	8	17	39	89	211
Stereoisomere	1	1	2	5	11	28	74	199	551

**Erläuterungen zu Tabelle II.** Die Bedeutung der Tabelle geht aus einem Beispiel hervor: Die Spalte  $n = 6$  gibt an, daß es unter den Alkoholen  $C_6H_{13}OH$  8 Strukturisomere gibt, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, 8 Strukturisomere, welche 1 asymmetrisches C-Atom enthalten, und 1 Strukturisomer, welches 2 asymmetrische C-Atome enthält. Die Gesamtzahl der Strukturisomeren ist

$$8 + 8 + 1 = 17,$$

die Gesamtzahl der Stereoisomeren ist

$$1 \times 8 + 2 \times 8 + 4 \times 1 = 28,$$

d. h. bei keinem der 17 verschiedenen Strukturisomere tritt eine Kompensation der Asymmetrien ein. (Die Gesamtanzahl der strukturisomeren Alkohole ist, bis  $n = 6$ , auch in Tabelle I, Zeile  $C_nH_{2n+1}X$  angegeben.)

Tabelle III. Anzahl der Strukturisomeren für die Substitutionsprodukte einiger zyklischer Stammkörper.

	Benzol	Naphthalin	Anthracen	Phenanthren	Thiophen
X	1	2	3	5	2
X <sub>2</sub>	3	10	15	25	4
XY	3	14	23	45	6
X <sub>3</sub>	3	14	32	60	2
X <sub>2</sub> Y	6	42	92	180	6
XYZ	10	84	180	360	12
X <sub>4</sub>	3	22	60	110	1
X <sub>3</sub> Y	6	70	212	420	2
X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	11	114	330	640	4
X <sub>2</sub> YZ	16	210	632	1260	6

**Erläuterungen zu Tabelle III.** Mit X, Y, Z werden einwertige Radikale bezeichnet, wie es im Anschluß an Tabelle I ausführlich erläutert wurde. — Beispiel für die Bedeutung der Tabelle: Zeile X<sub>3</sub>Y und Spalte Naphthalin kreuzen sich in der Zahl 70; es ist 70 die Anzahl der isomeren Naphthalinderivate von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>X<sub>3</sub>Y; auch die Naphthalinderivate C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>X<sub>4</sub>Y und C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>X<sub>4</sub>Y<sub>3</sub> haben natürlich dieselbe Anzahl von Isomeren. — Einige Kolonnen lassen noch eine andere Interpretation zu; vgl. die Erläuterungen zu den letzten Zeilen der Tabelle I. — Die Berechnung von mehreren in der Tabelle III auftretenden Zahlen wurde in Nr. 3 ausführlich besprochen.

Tabelle IV. Erzeugende Funktionen der Isomerenzahlen der Tabelle I.

$$C_n H_{2n+1} X \quad r = 1 + x(r^3 + 3rr_2 + 2r_3)/6 \quad (7), (13), (17)$$

$$C_n H_{2n} XY \quad \frac{1}{1 - xR}$$

$$C_n H_{2n} X_2 \quad \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{1 - xR} + \frac{1 + xR}{1 - x^2 R_2} \right]$$

$$C_n H_{2n-1} XYZ \quad \frac{xr}{(1 - xR)^3}$$

$$C_n H_{2n-1} X_2 Y \quad \frac{xr}{1 - xR} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(1 - xR)^3} + \frac{1}{1 - x^2 R_2} \right]$$

$$C_n H_{2n-1} X_3 \quad \frac{xr}{6} \left[ \frac{1}{(1 - xR)^3} + \frac{3}{(1 - xR)(1 - x^2 R_2)} + \frac{2}{1 - x^3 R_3} \right]$$

$$X^{III} C_n H_{2n+2} \quad (r^3 + r_2)/2 = R \quad (10)$$

$$X^{III} C_n H_{2n+3} \quad (r^3 + 3rr_2 + 2r_3)/6 \quad (11)$$

$$X^{IV} C_n H_{2n+4} \quad (r^4 + 8rr_3 + 3r_2^2 + 6r^2r_3 + 6r_4)/24 \quad (12)$$

$$X^{II} C_n H_{2n+1} Y \quad \frac{r}{1 - xR}$$

$$Y^{II} C_n H_{2n+2} \quad \frac{r^3}{r^3 + 4r_2^3 + 3r^2r_2^2 + 2r_3^2 + 2r_6}/12 \quad (9)$$

$$C_{n+6} H_{2n+6} \quad (r^3 + 4r_2^3 + 3r^2r_2^2 + 2r_3^2 + 2r_6)/12 \quad (1), (8)$$

$$C_{n+10} H_{2n+8} \quad (r^8 + 3r_2^4)/4 \quad (2)$$

$$C_{n+14} H_{2n+10} \text{ (Anthr.)} \quad (r^{10} + r^2r_2^4 + 2r_2^5)/4 \quad (3)$$

$$C_{n+14} H_{2n+10} \text{ (Phenan.)} \quad (r^{10} + r_2^5)/2 \quad (4)$$

$$SC_{n+4} H_{2n+4} \quad (r^4 + r_2^2)/2 \quad (5)$$

Tabelle V. Erzeugende Funktionen für die in Tabelle II gegebenen Isomerenzahlen der  $C_nH_{2n+1}OH$ .

Kein asymmetrisches C

$$q = \frac{1}{1 - xq_2} = \frac{1}{1 - \frac{x}{1 - \frac{x^2}{1 - \frac{x^4}{1 - \frac{x^6}{1 - \dots}}}}} = Q(x, 0)$$

1 asymmetrisches C

$$q^I = xq [q^3 - 3qq_2 + 2q_2]/6;$$

2 asymmetrische C

$$q^{II} = xq [2qq_2^I + (q^2 - q_2)q^I]/2;$$

3 asymmetrische C

$$q^{III} = xq [2q^Iq_2^I + (q^2 - q_2)q^{II} + ((q^I)^2 - q_2^I)q]/2;$$

Strukturisomere insgesamt

$$r = q + q^I + q^{II} + q^{III} + \dots = Q(x, 1);$$

Stereoisomere insgesamt

$$s = 1 + x[s^3 + 2s_2]/3.$$

Bemerkungen zu den Tabellen IV und V. Das Wort Tabelle wird im folgenden mit T. abgekürzt.

Die drei wichtigsten in T. IV und T. V angeführten Funktionen sind  $q(x)$ ,  $r(x)$ ,  $s(x)$ . Jede ist durch eine Funktionalgleichung charakterisiert, nämlich

$$\begin{aligned} q(x) &= 1 + xq(x)q(x^2), \\ r(x) &= 1 + x \frac{r(x)^3 + 3r(x)r(x^2) + 2r(x^3)}{6}, \\ s(x) &= 1 + x \frac{s(x)^3 + 2s(x^2)}{3}. \end{aligned}$$

Die Gleichung für  $q(x) = Q(x, 0)$  ergibt sich aus (24) für  $y = 0$ . Die Gleichung für  $r(x) = 1 + g(x) = Q(x, 1)$  ist mit der in Nr. 5 hergeleiteten Gleichung (17) gleichbedeutend und ergibt sich auch aus (24) für  $y = 1$ . Alle drei Funktionen  $q(x)$ ,  $r(x)$ ,  $s(x)$  haben mit den Isomeren der Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$  zu tun. Der Koeffizient von  $x^n$  in der Entwicklung nach wachsenden Potenzen von  $x$  bedeutet

in  $q(x)$  die Anzahl derjenigen strukturisomeren  $C_nH_{2n+1}OH$ , welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten;

in  $r(x)$  die Gesamtanzahl der strukturisomeren  $C_nH_{2n+1}OH$ ;

in  $s(x)$  die Gesamtanzahl der stereoisomeren  $C_nH_{2n+1}OH$ .

In allen drei Fällen ist  $HOH$ , als Fall  $n = 0$ , mit hinzugerechnet, was die Formeln wesentlich vereinfacht. Es sind also  $q(x)$ ,  $r(x)$ ,  $s(x)$  erzeugende Funktionen:  $q(x)$  für die erste Zeile der T. II,  $r(x)$  für die zweite Zeile der T. I und zugleich für die vorletzte Zeile der T. II,  $s(x)$  für die letzte Zeile der T. II.

In den T. IV und V wird zur Abkürzung

$$q(x) = q, \quad r(x) = r, \quad s(x) = s$$

und überhaupt für eine beliebige Funktion  $f(x)$

$$f(x) = f, \quad f(x^2) = f_2, \quad f(x^3) = f_3, \dots$$

gesetzt, so daß z. B.  $r_6$  als  $r(x^6)$ ,  $s_3$  als  $s(x^3)$ ,  $q_2^I$  als  $q^I(x^2)$  zu lesen ist. Ferner wird die Abkürzung

$$R = R(x) = [r(x)^2 + r(x^2)]/2$$

in T. IV verwendet, und die Funktionen  $q^I(x)$ ,  $q^{II}(x)$ ,  $q^{III}(x)$  in T. V definiert. Diese letzteren sind mit der in den Formeln (23), (24) auftretenden Funktion  $Q(x, y)$  durch die Reihenentwicklung

$$Q(x, y) = q(x) + q^I(x)y + q^{II}(x)y^2 + q^{III}(x)y^3 + \dots$$

verbunden.

T. IV gibt die erzeugenden Funktionen für alle Zeilen der T. I an, mit Ausnahme der ersten Zeile (Paraffine): Zuerst wird die für die betreffende Zeile der T. I charakteristische chemische Formel angeführt, dann die mathematische Form der erzeugenden Funktion angegeben, von deren Potenzreihenentwicklung die betreffende Zeile der T. I die Koeffizienten von  $x$ ,  $x^2$ ,  $x^3$ ,  $x^4$ ,  $x^5$ ,  $x^6$  enthält, schließlich die Nummern derjenigen Formeln des Textteils zitiert, welche mit der vorliegenden Formel näher verbunden sind. (Um den Anschluß an die Formeln des Textteils, insbesondere zu denen der Nr. 8 zu finden, ist  $r(x) = 1 + g(x)$  zu beachten.) T. V gibt die erzeugenden Funktionen für alle Zeilen der T. II an, ohne Ausnahme.

Sämtliche Funktionen der T. IV sind durch  $r$  ausgedrückt, nämlich rational durch  $x$ ,  $r(x)$ ,  $r(x^2)$ ,  $r(x^3)$ ,  $r(x^4)$ ,  $r(x^6)$ . Dies kann man dazu benutzen, die Isomerenzahlen der T. I von  $r$  ausgehend zeilenweise, als Entwicklungskoeffizienten der betreffenden erzeugenden Funktion, durch die 4 elementaren Rechenoperationen mit Potenzreihen zu berechnen. Merkwürdig ist, daß die erzeugende Funktion der ersten Zeile der T. I, der Paraffine, nicht durch eine ähnlich einfache Relation mit der Funktion  $r(x)$  verbunden zu sein scheint. Aber auch die Zahlen dieser Zeile, also die Anzahlen der strukturisomeren Paraffine kann man aus den Entwicklungskoeffizienten von  $r(x)$  durch eine gleichmäßige Vorschrift ableiten, wie es bei Henze und Blair a. a. O. erklärt ist. (Eine mathematische Erörterung dieser interessanten Vorschrift sowie die Berechnung der Stereoisomeren der  $C_nH_{2n+2}$  behalte ich mir für eine spätere Publikation vor.)

Die für die T. II wesentlichen, in T. V angeführten erzeugenden Funktionen  $q(x)$ ,  $q^I(x)$ ,  $q^{II}(x)$ ,  $q^{III}(x)$ , ... kann man rekursive aufeinander zurückführen (die ersten Formeln sind in T. V angeführt) und schließlich rational und ganz durch  $x$ ,  $q(x)$ ,  $q(x^2)$ ,  $q(x^3)$ , ... ausdrücken. Die Berechnung der Isomerenzahlen der T. II hängt also schließlich von den Entwicklungskoeffizienten von  $q(x)$  ab, mit Ausnahme der letzten Zeile, d. h. von den Entwicklungskoeffizienten der Funktion  $s(x)$ .

Die Entwicklungskoeffizienten von  $q(x)$ ,  $r(x)$ ,  $s(x)$  bestimmt man rekursive aus den am Anfang dieser Bemerkungen zusammengestellten Funktionalgleichungen, wie das für  $r(x) = 1 + g(x)$  in Nr. 5 näher erörtert wurde.

Hiermit habe ich Rechenschaft abgelegt von der befolgten Berechnungsmethode der Zahlen in T. I und T. II und zugleich näher erörtert, wie man diese Tafeln, auf Grund der Formeln in T. IV und T. V, ohne Schwierigkeit bis zu beliebig großen Werten von  $n$  fortsetzen kann. Ich möchte noch einige funktionentheoretische Bemerkungen anschließen.



Gemeinsame Eigenschaften der drei Funktionen  $q(x)$ ,  $r(x)$ ,  $s(x)$  sind: Die Potenzreihenentwicklung um den Punkt  $x = 0$  ist durch die Funktionalgleichung eindeutig bestimmt (dies wurde schon gesagt), sie hat einen nichtverschwindenden Konvergenzradius, der  $< 1$  ist, und besitzt auf dem Konvergenzkreis nur einen singulären Punkt, der auf der positiven reellen Achse liegt. Dieser dem Nullpunkt nächstgelegene singuläre Punkt ist — hierin gehen die Funktionen auseinander — für  $q(x)$  ein Pol erster Ordnung, hingegen für  $r(x)$  und  $s(x)$  ein algebraischer Verzweigungspunkt erster Ordnung. Der Charakter dieses zu  $x = 0$  nächstgelegenen singulären Punktes gestattet uns, das asymptotische Verhalten der Koeffizientenfolgen aller in T. IV und T. V angegebenen erzeugenden Funktionen zu ermitteln, d. h. mit einer gewissen Annäherung vorauszusagen, wie groß die Isomerenzahlen sein werden, welche man durch Verlängerung der Zeilen von T. I und T. II erhalten kann. — Ferner kann man aus der Funktionalgleichung feststellen, daß  $q(x)$  im Innern des Einheitskreises meromorph ist, daselbst unendlich viele Pole besitzt, und den Einheitskreis zur natürlichen Grenze hat. Die Funktionen  $r(x)$  und  $s(x)$  sind im Innern des Einheitskreises algebroid; ich habe noch nicht entscheiden können, ob man sie über den Einheitskreis hinaus fortsetzen kann oder nicht.

Eingegangen den 4. Dezember 1935.

---

# Über die Änderung des Achsenverhältnisses und der Lage des rhombischen Schnittes mit der Temperatur beim Anorthit vom Vesuv.

Von H. Schnaase in Jena.

**Inhalt:** Die Änderung einiger Flächenwinkel eines Anorthitkristalles vom Vesuv mit der Temperatur wurde im Bereiche von Zimmertemperatur bis  $+973^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die Fundamentalgrößen des Koordinatensystems und die Pinakoidwinkel für Temperaturen bis  $1000^{\circ}\text{C}$  wurden daraus berechnet. Der Verlauf der theoretischen Kurve für den Winkel  $\sigma$  mit der Temperatur wurde ermittelt und die Möglichkeiten der Anwendung der Lage des rhombischen Schnittes als geologisches Thermometer diskutiert.

O. Mügge hat gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Lage des rhombischen Schnittes beim Anorthit vom Vesuv, gekennzeichnet durch den Winkel  $\sigma$ , nicht übereinstimmt mit der, die man nach der Berechnung aus dem Achsenverhältnis erwarten sollte. O. Mügge und F. Heide haben weiter festgestellt<sup>2)</sup>, daß künstliche Zwillinglamellen nach dem gleichen Gesetze, entstanden durch einfache Schiebung nach [010] bei gewöhnlicher Temperatur, eine von der der natürlichen Lamellen um mehrere Grade abweichende Lage haben. Mügge hat an diese Beobachtungen die Vermutung geknüpft, daß diese Abweichungen durch die Änderung des Achsenverhältnisses mit der Temperatur bedingt sind; die Zwillinglamellierung nach dem rhombischen Schnitt fixiere das Achsenverhältnis der Entstehungstemperatur und gestatte vielleicht einen Rückschluß auf sie, wenn man die Änderung des Achsenverhältnisses des Anorthit mit der Temperatur kenne. Im Bereiche von  $20^{\circ}$ — $200^{\circ}\text{C}$  sind die Zahlen hierfür aus einer Untersuchung von J. Beckenkamp<sup>3)</sup> bekannt. F. Rinne<sup>4)</sup> hat im Temperaturintervall von  $-170^{\circ}$  bis  $+605^{\circ}\text{C}$  gemessen, jedoch nur den Spaltwinkel  $P:M$ . Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf die Messung von Kristallwinkeln des Anorthit vom Vesuv in einem Bereich von Zimmertemperatur bis  $+973^{\circ}\text{C}$ . Hieraus wurde die Änderung des Achsenverhältnisses und der Lage des rhombischen Schnittes für Temperaturen bis  $1000^{\circ}\text{C}$  berechnet.

1) Z. Kristallogr. 75 (1930) 337. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. Abt. IV, Nr. 3, 249, 1930. In der ersten Abhandlung ist auf S. 337 die Formel zur Berechnung von  $\sigma$  durch ein Druckversehen nicht richtig wiedergegeben, richtig dagegen in der anderen Abhandlung auf S. 220. Vgl. auch W. Eitel, Z. Kristallogr. 56 (1921) 62ff. 2) N. Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Beil.-Bd. 64 (A), Brauns-Festband 1931, 463. 3) Z. Kristallogr. 5 (1880) 346. 4) Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Jahrg. 1914, 714.

Für die Untersuchung stand ein Anorthitkristall mit dem Fundort Vesuv (Nr. 34 der Göttinger Sammlung) zur Verfügung. Die größte Ausdehnung des farblosen, klaren Kristalls beträgt etwa 4 mm. Er scheint in Form einer Kappe gewachsen zu sein, da er auf einer Seite ausgehöhlt ist; manche seiner Kanten sind gerundet, wie angeschmolzen.

Der nicht verzwillingte Kristall, in Tracht und Habitus etwas abnorm ausgebildet, entspricht etwa einem von Hessenberg<sup>1)</sup> beschriebenen und gezeichneten Kristall vom gleichen Fundort. Als Formen wurden beobachtet<sup>2)</sup>

$P\{100\}$ ,	$M\{010\}$ ,		
$l\{110\}$ ,	$T\{1\bar{1}0\}$ ,	$f\{130\}$ ,	$z\{1\bar{3}0\}$ ,
$y\{201\}$ ,	$t\{201\}$ ,	$q\{203\}$ ,	
$n\{021\}$ ,	$e\{021\}$ ,	$\kappa\{0\bar{2}3\}$ ,	
$p\{111\}$ ,	$o\{1\bar{1}1\}$ ,	$a\{1\bar{1}1\}$ ,	$w\{241\}$

mit Ausnahme von  $t$  und  $l$  jede nur mit einer Fläche; bei den anderen Formen fehlten Gegenflächen, da die Rückseite des Kristalls von Spaltflächen nach  $P$  und  $T$  gebildet wurde, neben einigen undeutlichen Spaltflächen, die nicht ausmeßbar waren. Bestimmend für den Habitus sind die Flächen  $\{111\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$  und  $\{0\bar{2}1\}$  und die Zonen  $[112]$  und  $[1\bar{1}2]$ , während andere sonst wichtige Zonen und Flächen ganz zurücktreten.

Um einen Anhalt über die chemische Zusammensetzung, insbesondere das Ab-An-Verhältnis des zu untersuchenden Kristalles zu gewinnen, wurde seine Dichte bestimmt. Es ergaben zwei bis auf 4 Einheiten der vierten Dezimalen übereinstimmende Messungen nach der Schwebemethode in Thouletscher Lösung im Mittel  $d_{14,5/15/l} = 2,764$  mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0,002$ , da von einer Nacheichung und Prüfung der Gewichte und des Senkkörpers abgesehen wurde. Unter Einsetzung eines Volumausdehnungskoeffizienten von  $0,000015^3$ ) ergibt sich hieraus

$$d_{0/4/l} = 2,762 \pm 0,002 \quad \text{und}$$

$$d_{18/4/l} = 2,761_5 \pm 0,002.$$

Danach dürfte die Zusammensetzung des Kristalles mit den von Mügge<sup>4)</sup> untersuchten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, insbesondere auch mit dem von Kratzert<sup>5)</sup> kristallographisch untersuchten und

1) Abh. Senckenbergischen Gesellsch. Bd. II (1856—1858), S. 162 u. Taf. V, Fig. 9.

2) Bezeichnung nach Hintze, Handb. d. Mineralogie II, S. 1532.

3) Kôzu, S. u. Ueda, J., Proc. Imp. Acad. 9 (1933), Nr. 6, S. 263.

4) Mügge, O., a. a. O., S. 339, gibt Dichten von 2,758—2,762 an, bezogen auf einen Dichtewert für Quarz von 2,651, der der Zahl  $d_{18/4/l}$  entspricht.

5) Kratzert, J., Z. Kristallogr. 56 (1921) 487.

analysierten Material, für das er einen Dichtewert von  $2,763 \pm 0,004$  und einen Anorthitgehalt von 97,4% angibt. Eine Abweichung dürfte nach dem in der Mischkristallreihe der Plagioklase beobachteten Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung<sup>1)</sup> 2 Molprocente nicht übersteigen.

Die kristallographische Vermessung des Kristalls bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte auf einem einkreisigen Reflexionsgoniometer (Modell Füss 1886), das am Nonius Ablesungen auf halbe Minuten gestattete. Zur Kontrolle wurde ein Teil der Zonen auf einem Theodolithgoniometer, unter Benutzung nur des Horizontalkreises, nachgemessen. Bei diesem Instrumente waren am Nonius Ablesungen auf ganze Minuten möglich.

Auf Grund der hier gemessenen Winkel und durch Vergleich mit den früher beobachteten wurde für den Kristall die schon oben angegebene Formkombination ermittelt.

Folgende Zonen wurden durchgemessen:

1. Zone  $[1\bar{1}2]$  mit den Flächen  $(110)$ ,  $(20\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(0\bar{2}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , von denen nur die Flächen  $(20\bar{1})$  und  $(0\bar{2}\bar{1})$  gute Signale gaben.  $(1\bar{1}\bar{1})$  gab ein verschwommenes Doppelsignal eines schwachen und sehr schwachen Reflexes,  $(110)$ , an der der Kristall abgebrochen schien, ein unscharfes mittelstarkes Signal, während  $(\bar{1}\bar{1}0)$  ein breites Reflexband lieferte. Sie erschien unter der Lupe wie angeschmolzen.

2. Zone  $[112]$  mit den Flächen  $(20\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{2}\bar{1})$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , die sämtlich sehr scharfe Reflexe lieferten, Fläche  $(0\bar{2}\bar{1})$  allerdings ein Doppelsignal, neben einem stärkeren einen schwächeren Reflex.

3. Zone  $[400]$  mit den Flächen  $(0\bar{2}3)$ ,  $(0\bar{2}\bar{1})$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{2}\bar{1})$ ,  $(00\bar{1})$ . Nur die Fläche  $(0\bar{2}\bar{1})$  gab ein sehr scharfes, starkes Signal, während die Fläche  $(0\bar{2}\bar{1})$  ein starkes, aber unscharfes Signal lieferte. Die sehr kleine Fläche  $(00\bar{1})$  ergab ein schwaches, jedoch scharfes Signal; Fläche  $(0\bar{1}0)$ , die als schmale Abstumpfung der Kante  $(0\bar{2}\bar{1}) : (0\bar{2}\bar{1})$  auftrat, hatte ein sehr schwaches, unscharfes Signal, ein ebenfalls unscharfes, schwaches Signal lieferte  $(0\bar{2}3)$ . Ein breites, verschwommenes Reflexband gab die Spaltfläche  $(001)$ , die die Rückseite des Kristalls bildete.

4. Zone  $[001]$  mit den Flächen  $(110)$ ,  $(1\bar{1}0)$ ,  $(1\bar{3}0)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(\bar{1}\bar{3}0)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , von denen nur  $(1\bar{1}0)$  ein scharfes, gut meßbares Signal gab.  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{3}0)$  gaben schwache, verschwommene Signale; bei  $(1\bar{3}0)$  und  $(0\bar{1}0)$  waren sie so schwach und schlecht, daß eine Einstellung kaum möglich war.  $(\bar{1}\bar{1}0)$  lieferte ein schräg durch das Gesichtsfeld laufendes, verschwommenes Band.

5. Zone  $[11\bar{2}]$  mit den Flächen  $(1\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{2}\bar{1})$ ,  $(\bar{2}0\bar{1})$ ,  $(201)$ . Die Flächen  $(1\bar{1}0)$  und  $(0\bar{2}\bar{1})$  gaben sehr gute, scharfe Reflexe, während  $(\bar{2}0\bar{1})$  einen eben erkennbaren,  $(201)$  einen schwachen, unscharfen Reflex lieferte. Als Schimmer an der Kante  $(0\bar{2}\bar{1}) : (1\bar{1}0)$  war noch die Fläche  $(\bar{2}\bar{4}\bar{1})$  zu erkennen, sie lieferte nur einen kaum sichtbaren Reflex. An Stelle der Gegenfläche zu  $(1\bar{1}0)$  an der Rückseite des Kristalls traten verschiedene diffuse, schwache Reflexe auf. Ein breites Band, das etwas aus der Zone herausfiel, konnte nicht identifiziert werden (vielleicht  $(\bar{3}51)$  oder  $(\bar{4}61)$ ?).

1) Nach A. L. Day und E. T. Allen, Publ. Carn. Inst. Wash. **31** (1905) 58 u. **71**, entspricht 1 Molprozent Unterschied im An-Gehalt 0,0016 Differenz im Dichtewert, nach L. Ahlers, Z. Kristallogr. **59** (1924) 293, 0,0014 Differenz im Dichtewert.



6. Zone  $[3\bar{1}2]$  mit den Flächen  $(0\bar{2}1)$ ,  $(1\bar{3}0)$ ,  $(1\bar{1}1)$  und  $(20\bar{3})$ , von denen  $(1\bar{1}1)$  ein ausgezeichnetes,  $(0\bar{2}1)$  ein sehr gutes,  $(1\bar{3}0)$  dagegen 3 sehr verschwommene, schwache bis sehr schwache Reflexe lieferte.  $(20\bar{3})$  ergab ebenfalls nur einen sehr schwachen, aber einigermaßen meßbaren Reflex.

7. In Zone  $[110]$  mit den Flächen  $(1\bar{1}0)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(00\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}1)$  lieferte  $(1\bar{1}0)$  ein scharfes, starkes,  $(1\bar{1}1)$  ein starkes unscharfes Doppelsignal.  $(00\bar{1})$  und  $(1\bar{1}1)$  ergaben nur schwache, verschwommene Signale, die Spaltfläche  $(001)$  an der aufgewachsenen Seite des Kristalls war an einem starken, unscharfen Signal erkennbar, ferner die Fläche  $(1\bar{1}0)$  durch ein breites verwaschenes Band.

Diese Durchmessung der gesamten auftretenden Kristallflächen zeigte, daß nur sehr wenige, nämlich  $(0\bar{2}1)$ ,  $(20\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}0)$ ,  $(1\bar{1}1)$  und anscheinend auch  $(0\bar{2}1)$  Signale gaben, die einige Genauigkeit der Winkelmessung gewährleisteten. Die Winkel zwischen diesen Flächen reichen zur Berechnung der Achsenelemente des Kristalls nicht aus, da sie teilweise nicht unabhängig voneinander sind. In Zone  $[112]$  mit den Flächen  $(20\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{2}1)$ ,  $(1\bar{1}1)$  sind durch 2 Winkel die übrigen bestimmt; ebenso sind durch die Winkel von  $(0\bar{2}1)$  zu 2 Flächen der Zone  $[112]$  die Winkel zu den anderen Flächen der Zone gegeben. Damit sind also erst 4 voneinander unabhängige statt der erforderlichen 5 Winkel bekannt. Daher wurden noch die in Zone  $[1\bar{1}2]$  gelegenen Flächen  $(1\bar{1}1)$  und  $(110)$ , die keine so guten Signale gaben, mit ihren Winkeln zur Berechnung herangezogen.

Zunächst wurden, um einen Anhalt für die Genauigkeit der Winkelmessung am einkreisigen Goniometer zu gewinnen, da es für die Messungen bei höherer Temperatur dienen sollte, die Zonen  $[1\bar{1}2]$ ,  $[112]$ ,  $[100]$ ,  $[11\bar{2}]$ ,  $[110]$ ,  $[3\bar{1}2]$  auf dem Theodolithgoniometer nachgemessen.

Diese Winkel sind in Tab. I mit angegeben.

Weiter wurden die in Tab. I angegebenen Winkel auf dem einkreisigen Goniometer unter aller möglichen Sorgfalt der Justierung in der Weise gemessen, daß jeder Winkel 6mal an je um  $30^\circ$  voneinander entfernten Stellen des Teilkreises gemessen wurde. Die arithmetischen Mittelwerte von ihnen, die maximal um  $\pm 0,6'$  schwanken, sind in Tab. I angegeben. Mit Ausnahme von Winkel  $(20\bar{1}) : (1\bar{1}1)$ , wo sie infolge der schlechten Beschaffenheit der Signale  $2,2'$  beträgt, sind die Differenzen zwischen den Messungen auf dem einkreisigen und dem zweikreisigen Goniometer niedriger als  $1,5'$ . Auch die Übereinstimmung mit den von Kratzert<sup>1)</sup> als Mittelwerten angegebenen ist durchaus befriedigend, die hier gefundenen Werte liegen innerhalb der von Kratzert angegebenen Fehlergrenzen.

Von diesen 10 Winkeln reichen 5 zur vollständigen Berechnung der

1) Z. Kristallogr. 56 (1924) 483.

Achsenelemente aus, die anderen 5 wurden zur Ausgleichung herangezogen. Im wesentlichen wurde hierbei die schon von Beckenkamp<sup>1)</sup> befolgte Rechnungsweise angewandt.

Tabelle I.

Zone	Flächen	Winkel				
		am		nach Kratzert <sup>2)</sup>	nach Ausgleichung	
		eindr.	zweikr.			
		Goniometer				
A	[112]	(201) : (111)	40° 11,2'	40° 9,0'	40° 10,7'	40° 11' 4,9''
B	[112]	(201) : (021)	84 21,7	84 21,8 <sup>3)</sup>	84 22,0	84 22 26,6
C	[112]	(201) : (110)	45 22,6	45 23,0 <sup>4)</sup>	45 22,4	45 22 33,2
D	[112]	(201) : (110)	43 39,3	43 40,0	43 39,9	43 39 14,0
E	[112]	(201) : (021)	96 54,6	96 55,5	96 55,7	
F	[112]	(110) : (111)	98 32,6	98 34,0	98 34,1	98 32 33,1
G	[112]	(021) : (110)	85 52,6	85 53,5	85 50,8	85 52 3,2
H	[100]	(021) : (021)	90 35,9	90 37,0	90 32,6	
I	[312]	(021) : (111)	94 22,6	94 24,0	94 20,0	94 22 2,6
K	[110]	(111) : (110)	56 23,4	56 24,5	56 21,8	56 23 37,3

Die 5 Bedingungsgleichungen, die zwischen den Winkeln bestehen sollten, falls sie fehlerfrei gemessen wären, ergeben sich folgendermaßen.

Nach dem Satz vom rationalen Doppelverhältnis gilt

für Zone [112]

$$1. \cotg(B-A) - \cotg B + \cotg(B+C) = 0 = \varphi_1(A \dots K),$$

für Zone [112]

$$2. -\cotg D - \cotg(D+F) + 2\cotg E = 0 = \varphi_2(A \dots K).$$

Der Winkel zwischen den Zonen [110] und [112] läßt sich nach dem Cosinussatz berechnen einmal aus den Flächenwinkeln  $(021):(111) = B-A$ ,  $(021):(110) = G$  und  $(110):(111) = K$ , und andererseits  $(201):(111) = A$ ,  $(201):(110) = D$  und  $(110):(111) = K$ . Das ergibt die Bedingungsgleichung

$$3. \cos G \cdot \sin A + \cos D \cdot \sin(B-A) - \cos K \cdot \sin B = 0 = \varphi_3(A \dots K).$$

Ebenso kann man den Winkel zwischen den Zonen [112] und [112] ausdrücken einmal durch die Winkel zwischen den Flächen  $(021)$ ,  $(110)$ ,  $(021)$  und andererseits durch die zwischen  $(201)$ ,  $(110)$  und  $(021)$  und erhält

$$4. \cos(E-D) \cdot \cos B + \sin D \cdot \cos H - \cos G \cdot \sin E = 0 = \varphi_4(A \dots K),$$

weiter den gleichen Zonenwinkel durch die Winkel zwischen  $(111)$ ,  $(110)$  und  $(021)$  und durch die zwischen  $(201)$ ,  $(110)$  und  $(021)$ , was auf die Bedingungsgleichung führt

$$5. \sin F \cdot \cos B + \sin D \cdot \cos I - \cos G \cdot \sin(D+F) = 0 = \varphi_5(A \dots K).$$

1) a. a. O. S. 463, vgl. auch F. R. Helmert, Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Leipzig und Berlin 1924, 3. Aufl., S. 228ff.

2) Kratzert, J., Z. Kristallogr. 56 (1921) 483. Die Werte sind teilweise aus den dort angegebenen berechnet.

3) Mittel aus 3 Messungen. 4) Mittel aus 2 Messungen.

Die Einsetzung der gemessenen Werte  $a \dots k$  statt der theoretischen  $A \dots K$  in obige Bedingungsgleichungen ergibt statt der Werte Null die Widersprüche

1.  $w_1 = \varphi_1 (a \dots k) = +0,000462$
2.  $w_2 = \varphi_2 (a \dots k) = +0,001434$
3.  $w_3 = \varphi_3 (a \dots k) = -0,000282$
4.  $w_4 = \varphi_4 (a \dots k) = +0,000436$
5.  $w_5 = \varphi_5 (a \dots k) = +0,000417.$

Der ungewöhnlich große Wert von  $w_2$  für die Winkelbeziehung der Flächen in Zone [112], die sämtlich scharfe Signale gaben, ist auf das Auftreten des Doppelsignals bei Fläche (021) zurückzuführen. Setzt man statt des an dem schärferen, stärkeren Signal gemessenen Winkels den an dem unscharfen, schwächeren gefundenen ein, so erhält man einen Widerspruch von der Größenordnung der anderen<sup>1)</sup>. Daher wurden die zur Fläche (021) gemessenen Winkel (021):(201) und (021):(021) bei der Berechnung nicht benutzt. So konnten zur Ausgleichung nur die Bedingungsgleichungen 1, 3, 5 herangezogen werden.

Setzen wir nun statt der theoretischen Werte  $A \dots K$  die mit den Verbesserungen  $v_1 \dots v_{10}$  versehenen  $a \dots k$  ein und entwickeln die  $\varphi_i$  nach dem Taylorschen Satze, wobei man nach dem ersten Gliede abbrechen darf, so wird

$$\begin{aligned} 1. 0 &= \varphi_1 (A, B, C) = \varphi_1 (a + v_1, b + v_2, c + v_3) \\ &= \varphi_1 (a, b, c) + v_1 \cdot (\partial \varphi_1 / \partial A)_{a, b, c} + v_2 \cdot (\partial \varphi_1 / \partial B)_{a, b, c} + v_3 \cdot (\partial \varphi_1 / \partial C)_{a, b, c} \\ &= w_1 + v_1 (1/\sin^2 (B - A))_{a, b, c} + v_2 (-1/\sin^2 (B - A) + 2/\sin^2 B \\ &\quad - 1/\sin^2 (B + C))_{a, b, c} + v_3 (-1/\sin^2 (B + C))_{a, b, c} \end{aligned}$$

und entsprechende Gleichungen aus  $\varphi_3$  und  $\varphi_5$ . Die Einsetzung der Zahlenwerte  $a \dots k$  in diese Gleichungen ergibt die Bedingungsgleichungen

1.  $+2,059 v_1 - 1,731 v_2 - 1,694 v_3 + 0,000462 = 0$
2.  $-0,464 v_1 + 0,465 v_2 - 0,481 v_4 - 0,644 v_7 + 0,829 v_{10} - 0,000282 = 0$
3.  $-0,984 v_2 + 0,002 v_4 + 0,042 v_6 + 0,611 v_7 - 0,688 v_9 + 0,000417 = 0$

Den einzelnen Messungen wurden nach der Güte der Signale verschiedene Gewichte zuerteilt, die Winkel  $A$ ,  $C$  und  $K$  erhielten das Gewicht 1, sämtliche übrigen das Gewicht 4. Damit nun die Summe der ponderierten Verbesserungen  $[vvg]$  ein Minimum wird, wie es die Ausgleichung verlangt, muß folgende Funktion ein Minimum haben

$$F(v_i) = [vvg] - 2k_1(w_1 + [pv]) - 2k_3(w_3 + [rv]) - 2k_5(w_5 + [tv]).$$

Darin sind  $k_1, k_3, k_5$  noch unbekannte Größen, die Korrelaten,  $-p, r, t$  sind die Zahlenkoeffizienten der  $v_i$  in den Bedingungsgleichungen. Weiter verlangt die Minimumbedingung, daß

$$\frac{\partial F(v_i)}{\partial v_i} = 0$$

ist, woraus sich die Korrelatengleichungen ergeben

1) Das Gleiche war bei den Messungen bei höherer Temperatur der Fall, die Widersprüche waren von gleicher Größenordnung.

$$\begin{aligned}
 1. \quad v_1 &= +2,059 k_1 - 0,464 k_3 \\
 2. \quad 4v_2 &= -1,731 k_1 + 0,465 k_3 - 0,984 k_5 \\
 3. \quad v_3 &= -1,691 k_1 \\
 4. \quad 4v_4 &= -0,481 k_3 + 0,002 k_5 \\
 5. \quad 4v_5 &= +0,042 k_5 \\
 6. \quad 4v_7 &= -0,644 k_3 + 0,611 k_5 \\
 7. \quad 4v_9 &= -0,688 k_5 \\
 8. \quad v_{10} &= +0,829 k_3
 \end{aligned}$$

Setzt man die Werte für  $v_1 \dots v_{10}$  in die Bedingungsgleichungen ein und setzt dabei noch  $k_1 = x \cdot 10^{-4}$ ,  $k_3 = y \cdot 10^{-4}$ ,  $k_5 = z \cdot 10^{-4}$ , so erhält man die Normalgleichungen

$$\begin{aligned}
 1. \quad &+784,9 x - 115,7 y + 42,6 z + 462 = 0 \\
 2. \quad &-115,7 x + 111,8 y - 21,3 z - 282 = 0 \\
 3. \quad &+42,6 x - 21,3 y + 45,4 z + 417 = 0.
 \end{aligned}$$

Die Reduzierung der Normalgleichungen nach der Methode von Gauß mit Hilfe des Algorithmus liefert als Werte

$$\begin{aligned}
 \text{für } x &= +0,016 \text{ und für } k_1 = +4,6 \cdot 10^{-6} \\
 y &= +0,865 \quad k_3 = +86,5 \cdot 10^{-6} \\
 z &= -8,796 \quad k_5 = -879,6 \cdot 10^{-6}.
 \end{aligned}$$

Die Einsetzung in die Korrelatengleichungen liefert die Verbesserungen

$$\begin{aligned}
 v_1 &= -7,6'' & v_2 &= +46,6'' & v_3 &= -0,6'' \\
 v_4 &= -2,2'' & v_5 &= -1,9'' & v_7 &= -30,6'' \\
 v_9 &= -31,2'' & v_{10} &= +14,8''.
 \end{aligned}$$

Als ausgeglichene Winkel ergeben sich, nach Anbringung dieser Verbesserungen, die Werte in der letzten Spalte von Tab. I. Beim Einsetzen dieser Werte in die 5 Bedingungsgleichungen zeigte sich durch das nahezu völlige Verschwinden der Widersprüche  $w_1 \dots w_5$ , daß die Ausgleichung hinreichend ist. Aus den ausgeglichenen Winkelwerten wurden in der unten beschriebenen Weise die kristallographischen Achsen-elemente berechnet.

Für die Winkelmessung bei höherer Temperatur wurde das einkreisige Reflexionsgoniometer benutzt. Der Goniometerkopf wurde soweit wie möglich gesenkt, der Kristall auf einem Magnesiastäbchen der erforderlichen Länge, um ihn ins Gesichtsfeld zu bekommen, mit geschlämmtem Ton festgekittet und justiert und zentriert. Zur Erhitzung des Kristalls diente ein stehender Röhrenofen mit Chrom-Nickeldraht-Wicklung, dessen Heizraum einen Durchmesser von 2 cm und eine Länge von 9 cm hatte. In 3 cm Höhe befanden sich ein festes und ein bewegliches Fenster für den Durchgang des Lichtes vom Kollimator zum Kristall bzw. von da zum Beobachtungsfernrohr.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes, das durch Vergleiche mit einem P.T.R.-Normalelement nachgecheckt worden war. Die heiße Lötstelle des Thermoelementes, das von oben in den Ofen eingeführt wurde, befand sich in höchstens 1 mm Abstand vom Kristall, um möglichste Gleichheit der Temperatur zu gewährleisten. Die freien Enden des



Thermoelementes wurden in einem Eisbade ständig auf  $0^{\circ}\text{C}$  gehalten. Zur Verhinderung von Luftströmungen wurde die obere Ofenöffnung mittels Asbestwolle abgedichtet. Die Übertragung von Wärme durch Strahlung auf das Goniometer, insbesondere auf den Teilkreis, wurde durch Schutz mittels Asbestpappe verringert.

Es erwies sich als nicht zweckmäßig, die Einstellung auf bestimmte Temperaturen vorzunehmen oder abzuwarten, bis die Temperatur des Ofens völlig konstant war. Es ließ sich in diesem Falle starke Erwärmung des Goniometers nicht vermeiden. Daher wurde so verfahren, daß abgewartet wurde, bis die Temperatur nur noch wenig sich änderte, diese abgelesen, die Winkelmessung ausgeführt, und wieder die Temperatur abgelesen wurde. Die Differenz der beiden Messungen — ihr Mittelwert wurde als Versuchstemperatur angenommen, in den Tabellen ist die Anfangstemperatur und ihre Zu- bzw. Abnahme während der Winkelmessung angegeben — war in fast allen Fällen kleiner als  $5^{\circ}$ , nur in einem Falle betrug sie  $20^{\circ}$ .

Für die Genauigkeit der Winkelmessung spielt diese Fehlerquelle keine Rolle. Der Teilkreis des benutzten Goniometers gestattete Ablesung von halben Minuten. Die maximale Winkeländerung, beobachtet bei Winkel  $(20\bar{1}) : (0\bar{2}\bar{1})$ , beträgt  $19'$  im Intervall von  $400-1000^{\circ}\text{C}$ . Eine Winkeländerung um  $0,5'$ , die also dem Fehler der Ablesung am Instrument entspricht, entspricht demnach einer Temperaturänderung um  $16^{\circ}$ . Die Ungenauigkeit bei der Einstellung der Temperatur fällt also auch im ungünstigsten Falle nicht ins Gewicht.

In den Tab. II—VIII sind die Messungsergebnisse niedergelegt und in Figur 1 graphisch zur Darstellung gebracht (Ordinaten die Winkel, Abszissen die Temperaturen). Bei Zone [112] wurden 2 voneinander unabhängige Meßreihen durchgeführt, die die Reproduzierbarkeit der Messungen beweisen. Die Kurven der Winkelwerte verlaufen im all-

Tabellen II—VIII. Winkelmessungen bei erhöhter Temperatur.

Tabelle II—IV. Zone [112].

II. $(20\bar{1}) : (1\bar{1}0)$		III. $(1\bar{1}0) : (0\bar{2}\bar{1})$		IV. $(0\bar{2}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})^1$	
Temp.	Winkel	Temp.	Winkel	Temp.	Winkel
16	$43^{\circ} 38\frac{1}{2}'$	16	$53^{\circ} 16\frac{1}{2}'$	16	$45^{\circ} 17'$
18	$43 39\frac{1}{2}$	18	$53 16\frac{1}{2}$	18	$45 16\frac{1}{2}$
149 + 1	$43 42$	159 + 1	$53 19\frac{1}{2}$	166,5 + 3	$45 12\frac{1}{2}$
260,5 + 1	$43 44$	254,5 + 2	$53 20$	246,5 + 3	$45 10\frac{1}{2}$
290 + 2	$43 44\frac{1}{2}$	280 + 5	$53 20\frac{1}{2}$	267,5 + 3	$45 11\frac{1}{2}$
348,5 + 11	$43 45$	379 + 7	$53 17\frac{1}{2}$	392 + 3	$45 10\frac{1}{2}$
378 + 3	$43 45\frac{1}{2}$	386 + 2	$53 17\frac{1}{2}$	400 + 4	$45 10$
466,5 + 1	$43 46\frac{1}{2}$	464,5 + 1	$53 15\frac{1}{2}$	456,5 + 4	$45 9\frac{1}{2}$
546,5	$43 47$	544,5 + 1	$53 13$	527 + 6	$45 10\frac{1}{2}$
692 + 2	$43 48$	698 + 2	$53 9\frac{1}{2}$	704 + 1	$45 9$
812 + 10	$43 48\frac{1}{2}$	850 + 1	$53 6\frac{1}{2}$	864 + 3	$45 9$
949 + 6	$43 49\frac{1}{2}$	950 + 3	$53 3\frac{1}{2}$	931 + 10	$45 9\frac{1}{2}$
964	$43 49\frac{1}{2}$	964 + 3	$53 3\frac{1}{2}$	972 + 2	$45 9$

1) Ferner eine Messung:  $193^{\circ} + 20 45^{\circ} 12\frac{1}{2}'$ .

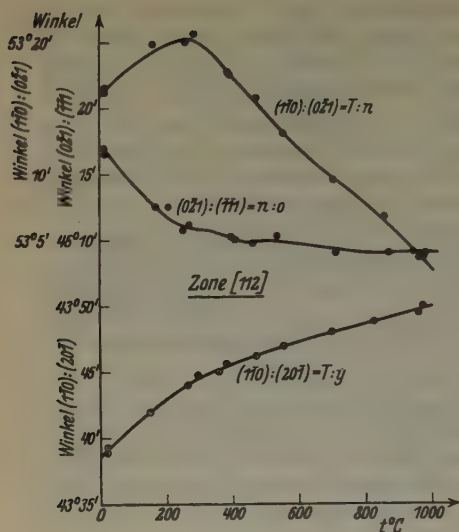


Fig. 1a.

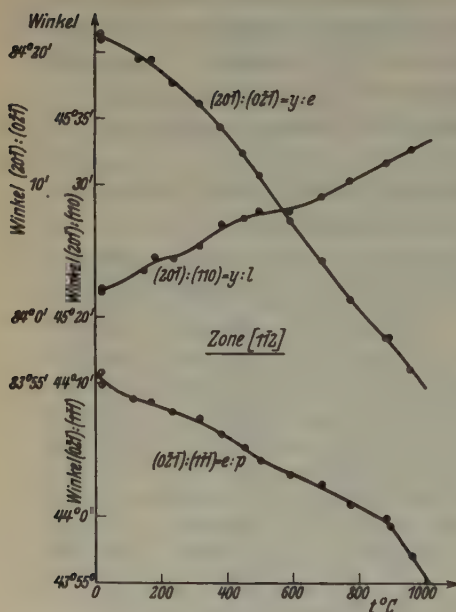


Fig. 1b.

gemeinen glatt, nur bei Winkel  $(20\bar{1}) : (110)$  in Zone  $[1\bar{1}2]$  und  $(0\bar{2}1) : (\bar{1}\bar{1}1)$  in Zone  $[112]$  zeigen sie eine geringe Streuung. Die Kurven, deren Einzelwerte ja ebenfalls mit Fehlern behaftet sind, wurden geglättet, indem je 2 aufeinanderfolgende Ordinaten- (Winkel)werte zu einem Mittelwert für den Mittelwert der beiden zugehörigen Abszissen zusammengefaßt wurden. Zwischen den so erhaltenen Werten wurden für die in Tab. IX angegebenen runden Temperaturwerte die ebenda angegebenen Winkel interpoliert bzw. extrapoliert.

Entsprechend dem Verfahren bei den Messungen bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Ausgleichung der Winkel untereinander vorgenommen. Die Berechnung

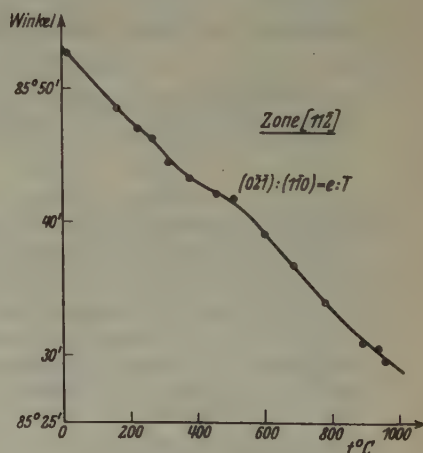


Fig. 1c.

Fig. 1a, b, c. Flächenwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen a) in Zone  $[112]$ , b) in Zone  $[1\bar{1}2]$ , c) in Zone  $[112]$ .

der Verbesserungen gestaltete sich hier etwas einfacher. Die beiden überschüssigen gemessenen Winkel liegen in verschiedenen Zonen, die Ausgleichung der Winkel in den beiden Zonen ist daher unabhängig voneinander.

Tabelle V—VII. Zone [112].

V. (201):(021)		VI. (201):(110)		VII. (021):(111)	
Temp.	Winkel	Temp.	Winkel	Temp.	Winkel
19	84° 21	19	45° 22'	19	44° 10½'
21	84 21½	21	45 21½	21	44 9½
131,5 + 6	84 19½	151 + 2	45 23½	111 + 10	44 8½
171,5 + 2	84 19½	178,5 + 2	45 24½	166,5 + 2	44 8½
235,5	84 17½	236,5	45 24½	231,5 + 1	44 7½
315	84 16½	316	45 25½	315	44 7½
379	84 14½	381 + 2	45 27	379	44 6½
447,5	84 12½	450,5 + 2	45 27½	447,5 + 2	44 5½
496	84 10½	496	45 28	496 + 1	44 4½
587 + 4	84 7½	587 + 3	45 27½	591	44 3½
682 — 1	84 4½	683 — 1	45 29	681 + 1	44 2½
769,5 + 1	84 1½	770,5 + 1	45 30½	770,5 + 1	44 0½
872 + 2	83 58½	880 + 1	45 31½	874 + 5	43 59½
882 + 3	83 58½			885	43 59½
950 + 2	83 56	959 + 1	45 32½	952 + 4	43 57

In Zone [112] ergab die Berechnung für den Winkel (021):(111) Verbesserungen von +17'' bis +53'' bei den einzelnen Temperaturen, für (021):(201) von —4'' bis —13'', für (021):(110) von +14'' bis +44''. Nur bei den extrapolierten Werten für 950 und 1000° C machten

Tabelle VIII. Zone [112].

VIII. (021):(110)	
Temp.	Winkel
18	85 52½'
159,5 + 2	85 48½
221 + 8	85 47
265,5 + 2	85 46½
317 + 1	85 44½
376	85 43½
453,5	85 42½
505 + 4	85 41½
597	85 39½
682 — 1	85 36½
774	85 34
883	85 31
930 + 2	85 30½
954 — 5	85 29½

Tabelle IX. Interpolierte Winkelwerte.  
Zone [112].

Temp.	Winkel		
	(201):(021)	(201):(110)	(021):(111)
20	84° 21' 11''	45° 21' 56''	44° 10' 19''
100	84 20 9	45 22 54	44 9 1
200	84 18 34	45 24 21	44 8 8
300	84 16 19	45 25 18	44 7 12
400	84 13 45	45 26 56	44 5 51
500	84 10 29	45 27 47	44 4 14
600	84 6 55	45 28 15	44 3 6
700	84 3 33	45 29 16	44 1 57
800	84 0 27	45 30 36	44 0 38
900	83 57 42	45 31 52	43 58 49
950	83 56 11	45 32 30	43 57 0
1000	83 54 39	45 33 8	43 55 12

Tabelle IX. (Fortsetzung).

Temp	Zone [112]				Zone [112]	
	Winkel				Winkel	
	(201) : (110)	(110) : (021)	(021) : (111)	(110) : (111)	(021) : (110)	
20°	43° 39' 8"	53° 16' 27"	45° 16' 40"	98° 33' 7"	85° 52' 32"	
100	43 40 56	53 18 14	45 14 21	98 32 35	85 50 19	
200	43 42 54	53 19 50	45 12 11	98 32 1	85 47 36	
300	43 44 38	53 19 46	45 10 48	98 30 34	85 45 9	
400	43 45 39	53 17 16	45 10 7	98 27 23	85 42 57	
500	43 46 30	53 14 31	45 9 59	98 24 30	85 41 31	
600	43 47 20	53 11 50	45 9 41	98 21 31	85 39 4	
700	43 48 1	53 9 39	45 9 19	98 18 58	85 36 11	
800	43 48 38	53 7 31	45 9 0	98 16 31	85 33 20	
900	43 49 15	53 5 13	45 9 4	98 14 17	85 30 54	
950	43 49 38	53 3 54	45 9 4	98 12 58	85 29 53	
1000	43 50 0	53 2 35	45 9 4	98 11 39	85 28 52	

sich größere Korrekturen notwendig von etwa  $+1'$  bzw.  $+1,5'$  bei dem Winkel  $(021) : (111)$ , entsprechend große bei den anderen Winkeln. Schon bei den Temperaturen über  $900^\circ\text{C}$  war eine einigermaßen einwandfreie Einstellung der Signale nur noch bei den gut reflektierenden Flächen  $(021)$  und  $(201)$  möglich. Eine weitere Vergrößerung der Ungenauigkeit wird durch die Extrapolation bedingt sein.

Die Widersprüche in den Gleichungen 1—5 und die aus ihnen folgenden Verbesserungen für die einzelnen Winkel sind in der Hauptsache nicht auf zufällige Beobachtungsfehler bei den Messungen zurückzuführen. In diesem Falle sollten die Werte der Widersprüche bei den Gleichungen, die bei den verschiedenen Temperaturen gelten, sowie die Verbesserungen für den einzelnen Winkel bei verschiedenen Temperaturen, ebensooft positives wie negatives Vorzeichen besitzen, Gaußsche Fehlerverteilung zeigen. Das ist hier nicht der Fall; sowohl die Widersprüche, wie die Verbesserungen schwanken wohl etwas dem Betrage nach, behalten aber stets das gleiche Vorzeichen. Es muß demnach bei den Messungen ein systematischer Fehler wirksam gewesen sein. Eine Abschätzung der durch die Ausgleichung wirklich erreichten Genauigkeit kann bei Unkenntnis dieser Fehlerquelle nicht gegeben werden.

Insbesondere ergab sich bei der Ausgleichung in der Zone [112], wie schon oben erwähnt, ein Widerspruch gleicher Größenordnung wie bei der Messung bei Zimmertemperatur, verursacht durch das Doppelsignal bei  $(021)$ . Es wurde von einer Ausgleichung der Winkel der Flächen dieser Zone abgesehen und die Summe der Winkel  $(110) : (021)$  und  $(021) : (111)$  in die Berechnungen eingesetzt.



Die ausgeglichenen Winkelgrößen sind in Tab. X eingetragen.

Tabelle X. Ausgegliche Winkelerwerte der Zone [112].

Temp.	Winkel			
	(021) : (111)	(021) : (201)	(021) : (110)	(201) : (110)
20°	44° 11' 1"	84° 21' 1"	129° 43' 42"	45° 22' 41"
100	44 9 54	84 19 56	129 43 47	45 23 51
200	44 8 44	84 18 25	129 43 24	45 24 59
300	44 7 41	84 16 12	129 42 1	45 25 49
400	44 6 8	84 13 41	129 40 55	45 27 14
500	44 4 43	84 10 22	129 38 40	45 28 18
600	44 3 41	84 6 47	129 35 38	45 28 51
700	44 1 24	84 3 26	129 33 11	45 29 45
800	44 0 56	84 0 23	129 31 18	45 30 55
900	43 59 18	83 57 35	129 29 58	45 32 23
950	43 58 3	83 55 56	129 29 32	45 33 36
1000	43 56 48	83 54 16	129 29 4	45 34 48

Der Gang der Berechnung der Fundamentalgrößen des triklinen Koordinatensystems sei im folgenden kurz skizziert. Die Berechnungen wurden mit 7-stelligen Logarithmen durchgeführt. Dies erwies sich deshalb als notwendig, da die Koordinatenwinkel  $\alpha$  und  $\gamma$  nahe bei 90° liegen, ferner, da in allen Fällen, wo es möglich war, die Neperschen Gleichungen angewandt wurden. Da hier Winkeldifferenzen eingehen, könnte eine Kürzung der Zahlen leicht zu größeren Fehlern Anlaß geben. Die Anwendung der Neperschen Gleichungen hat außerdem den Vorteil einer weitgehenden Selbstkontrolle der Rechnungen.

1. Dreieck (021), (201), (110).

Gegeben die 3 Seiten. Nach dem Halbwinkelsatz erhält man die 3 Winkel. Die Kontrolle geschieht durch Berechnung sowohl des Sinus als auch des Cosinus der Halbwinkel.

2. Dreieck (201), (110), (110).

Gegeben die Seiten (201) : (110), (201) : (110) und der von ihnen eingeschlossene Winkel bei (201) als Supplement zu dem unter 1. berechneten. Anwendung der Neperschen Gleichungen liefert zunächst die beiden anderen Winkel und die dritte Seite durch Sinus und Cosinus, womit die Rechnung kontrolliert ist.

3. In Zone [112]

sind bekannt die Winkel (201) : (110) und (110) : (111) (die zur Fläche (021) gemessenen Winkel sollten zur Berechnung nicht benutzt werden). Der Satz vom rationalen Doppelverhältnis liefert zunächst den Winkel (201) : (021) und damit die anderen Flächenwinkel der Zone.

4. Dreieck (021), (110), (021).

Bekannt die Seiten (021) : (110) und (110) : (021) (siehe unter 3.), ferner der von diesen Seiten eingeschlossene Winkel bei (110) als Supplement zu dem unter 2.

berechneten Winkel bei  $(1\bar{1}0)$ . Die Nelperschen Gleichungen liefern die beiden anderen Winkel und die Seite  $(0\bar{2}1):(0\bar{2}1)$  mit Sinus und Cosinus, wodurch die Richtigkeit der Rechnung festgestellt werden kann.

#### 5. Dreieck $(0\bar{2}1)$ , $(1\bar{1}0)$ , $(0\bar{1}0)$ .

Bekannt 2 Winkel und die zwischen ihnen liegende Seite, nämlich der Winkel bei  $(0\bar{2}1)$  aus der Berechnung unter 4., der Winkel bei  $(1\bar{1}0)$  als Differenz des Supplementwinkels zu dem unter 1. berechneten bei  $(1\bar{1}0)$ , und dem unter 2. berechneten Winkel bei  $(1\bar{1}0)$ , die Seite  $(0\bar{2}1):(1\bar{1}0)$  wurde gemessen (6). Aus den Nelperschen Gleichungen ergeben sich die beiden anderen Seiten und weiter der 3. Winkel des Dreiecks, der die Überprüfung der Richtigkeit der Rechnung gibt. Er stellt den Koordinatenwinkel  $\beta$  dar.

#### 6. In Zone $[001]$

sind nunmehr bekannt die Winkel  $(0\bar{1}0):(1\bar{1}0)$  und  $(1\bar{1}0):(110)$  (siehe unter 2. bzw. 5.). Das rationale Doppelverhältnis liefert den Pinakoidwinkel  $(0\bar{1}0):(100) = C$ , ferner  $(110):(100)$ .

#### 7. In Zone $[100]$

sind bekannt der Winkel  $(0\bar{2}1):(0\bar{1}0)$  (berechnet unter 5.) und  $(0\bar{2}1):(0\bar{2}1)$  (aus 4.). Dies gestattet mit Hilfe des rationalen Doppelverhältnisses die Berechnung der Winkel der Zone, so von  $(0\bar{2}1):(001)$  und des Pinakoidwinkels  $(0\bar{1}0):(001) = A$ .

#### 8. Dreieck $(100)$ , $(0\bar{1}0)$ , $(001)$ .

Bekannt sind die beiden Seiten  $(0\bar{1}0):(001) = A$  (aus 7.) und  $(0\bar{1}0):(100) = C$  (aus 6.) und der von ihnen eingeschlossene Winkel bei  $(0\bar{1}0)$  als Supplement zu  $\beta$  (aus 5.). Die Nelperschen Gleichungen ergeben die beiden anderen Winkel im Dreieck und damit die Koordinatenwinkel  $\alpha$  und  $\gamma$ , ferner die dritte Seite, den Pinakoidwinkel  $(001):(100) = 180 - B$ , die wieder eine Kontrolle der Rechnung gestattet.

Zur Berechnung der Achsenabschnitte mußten noch 2 Hilfswinkel berechnet werden.

#### 9. Dreieck $(001)$ , $(100)$ , $(110)$ .

Bekannt die Seiten  $(001):(100) = 180 - B$  (aus 8.),  $(100):(110)$  (aus 6.) und der eingeschlossene Winkel bei  $(100)$  als Supplement zu  $\alpha$  (aus 8.). Die Nelperschen Gleichungen gestatten die Berechnung der beiden anderen Dreieckswinkel, von denen jedoch nur der bei  $(001)$ , der Winkel  $\varepsilon$ , zur weiteren Berechnung gebraucht wird. Zur Kontrolle der Rechnung wurde noch die dritte Seite berechnet.

#### 10. Dreieck $(001)$ , $(100)$ , $(0\bar{2}1)$ .

Bekannt die Seiten  $(001):(100) = 180 - B$  (aus 8.),  $(001):(0\bar{2}1)$  (aus 7.), und der eingeschlossene Winkel  $\gamma$  bei  $(001)$  (aus 8.). Die Nelperschen Gleichungen ergaben den zur weiteren Berechnung notwendigen Winkel  $\eta$  bei  $(001)$ . Die Kontrolle gibt die Berechnung der dritten Seite.

11. In dem ebenen Dreieck, das gebildet wird von den Zonenachsen  $[100]$ ,  $[010]$  und der Spur von  $(110)$  auf  $(001)$ , also der Zonenachse  $[\bar{1}10]$ , sind bekannt der Winkel, nämlich  $[100]:[010] = \gamma$  (aus 8.) und  $[010]:[\bar{1}10] = \varepsilon$  (aus 9.). Daraus kann ich das Verhältnis der Seiten des Dreiecks, insbesondere das Verhältnis  $a:b$  der Achsenabschnitte der Fläche  $(110)$ , berechnen und kenne damit auch, wenn ich  $b = 1$  setze, den Einheitsabschnitt auf der  $a$ -Achse.

12. In dem ebenen Dreieck, gebildet durch die Zonenachsen [010], [004] und die Spur von (021) auf (100), also die Zonenachse [012], sind bekannt die Winkel  $(010):(004)=180-\alpha$  (aus 8.) und  $[010]:[012]=\eta$  (aus 10.). Damit hat man das Seitenverhältnis im Dreieck, also auch das Verhältnis der Achsenabschnitte der Fläche  $(021)$   $2c:b$ , und damit, indem man hier  $b=2$  setzt, den Einheitsabschnitt auf der  $c$ -Achse.

Einige der in der oben dargestellten Weise berechneten Werte sind in den Tab. XI und XII eingetragen. In Tab. XI findet man in den Spalten 2, 3 und 4 die Werte der drei Pinakoidwinkel, in den Spalten 5 und 6 die Hilfswinkel  $\varepsilon$  und  $\eta$ , und zwar für die in der ersten Spalte angegebenen Temperaturen.

In Tab. XII finden sich ebenso die Fundamentalgrößen des Koordinatensystems, nämlich in den Spalten 2—4 die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , in Spalte 5 das Achsenverhältnis  $a:b:c$ .

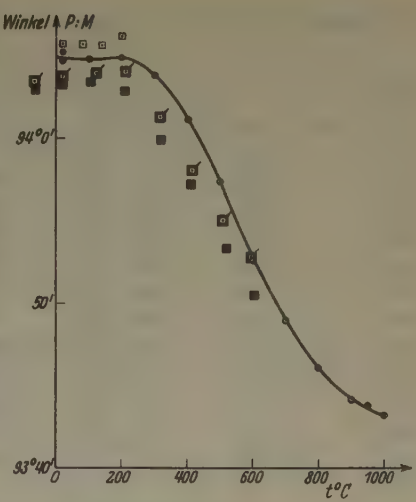


Fig. 2. Spaltwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur,

- berechnet aus den eigenen Messungen;
- nach Beckenkamp;
- v. Rinne an Spaltblättchen gemessen.

Tabelle XI. Pinakoidwinkel. Winkel  $\varepsilon$  und  $\eta$ .

Temp.	A (010):(004)	B (100):(004)	C (100):(010)	$\varepsilon$ [140]:[040]	$\eta$ [012]:[040]
— <sup>1)</sup>	94° 5' 14"	116° 3' 6"	92° 52' 15"	32° 4' 17"	49° 28' 11"
20	94 4 44	116 2 18	92 51 31	32 3 35	49 26 38
100	94 4 48	116 0 34	92 52 21	32 4 28	49 26 59
200	94 4 56	115 57 33	92 53 54	32 4 58	49 26 53
300	94 3 51	115 54 36	92 53 55	32 5 19	49 26 55
400	94 1 10	115 54 50	92 49 49	32 7 18	49 26 0
500	93 57 27	115 54 51	92 44 43	32 8 40	49 24 15
600	93 52 34	115 54 8	92 38 40	32 10 15	49 22 40
700	93 48 56	115 53 18	92 33 34	32 11 57	49 22 0
800	93 46 5	115 52 44	92 29 1	32 13 47	49 22 11
900	93 44 13	115 52 26	92 25 20	32 15 29	49 21 57
950	93 43 44	115 52 36	92 23 32	32 16 27	49 22 3
1000	93 43 15	115 52 46	92 21 43	32 17 26	49 22 9

1) Erste Messung bei Zimmertemperatur, aus dem Mittelwert der 6 Messungen.

Tabelle XII. Koordinatenwinkel und Achsenverhältnis.

Temp.	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$		Achsenverhältnis		
	[010]:[001]		[100]:[001]		[100]:[010]		a	b:	c
—	93°	8' 54''	115°	55' 47''	91°	12' 3''	0,635	08:1	0,550 28
20	93	8 43	115	55 2	91	11 32	0,634	73:1	0,549 84
100		8 26		53 15		12 32	0,635	22:1	0,549 99
200		7 54		50 8		14 23	0,635	65:1	0,550 05
300		6 45		47 12		15 6	0,635	88:1	0,550 26
400		5 45		47 43		11 10	0,636	23:1	0,550 15
500		4 5		48 5		7 57	0,636	41:1	0,549 89
600		1 36		47 47		3 37	0,636	54:1	0,549 83
700		0 2		47 17	90	59 45	0,636	78:1	0,549 88
800	92	59 5		47 0		56 6	0,637	10:1	0,550 10
900		58 48		46 56		52 55	0,637	42:1	0,550 08
950		59 7		47 12		51 9	0,637	61:1	0,550 05
1000		59 28		47 27		49 21	0,637	79:1	0,550 02

In Figur 2 sind die für den Spaltwinkel  $A = P:M = (010):(001)$  berechneten Werte graphisch zur Darstellung gebracht. Die Kurve zeigt zunächst ein schwaches Ansteigen der Werte bis etwa 200°, um im folgenden Temperaturbereich bis 1000° eine starke Abnahme um etwa 22' zu ergeben. Zum Vergleiche sind die von Rinne<sup>1)</sup> am Spaltwinkel  $P:M$  für Temperaturen bis +600° und die von Beckenkamp<sup>2)</sup> für den gleichen Winkel — für Temperaturen bis 200° — gemessenen Werte angegeben. Für Temperaturen bis 200° liegen die hier gefundenen Werte zwischen denen der beiden Autoren, deren Differenz maximal 3½' beträgt. Der Verlauf der gefundenen Kurve stimmt qualitativ gut mit der von Rinne gezeichneten überein.

Figur 3 zeigt den Kurvenverlauf der drei Koordinatenwinkel. Die größte Änderung weist  $\gamma$  auf, das nach einem Ansteigen bis etwa 300° ein steiles Absinken um etwa 26' bis 1000° zeigt. Weniger groß sind die Änderungen bei  $\alpha$ , das nach gleichmäßiger schwacher Abnahme bis etwa 900° ein schwaches Ansteigen zeigt, und bei  $\beta$ , das nach steilem Abfall bis etwa 300° ein schwaches Ansteigen bis etwa 500°, nochmalige schwache Abnahme bis etwa 850° und dann wieder allmähliche Zunahme ergibt. Die von Beckenkamp<sup>3)</sup> berechneten Winkelwerte sind ebenso wie der von Kratzert<sup>4)</sup> in die Kurven aufgenommen. Nur bei  $\gamma$  treten größere Abweichungen in Erscheinung, von nicht ganz 4', bei den beiden Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  sind sie wesentlich niedriger. Der Verlauf der Kurven ist jedoch in dem beobachteten Bereich der gleiche.

1) a. a. O. S. 714. 2) a. a. O. S. 441. 3) a. a. O. S. 445. 4) a. a. O. S. 478.



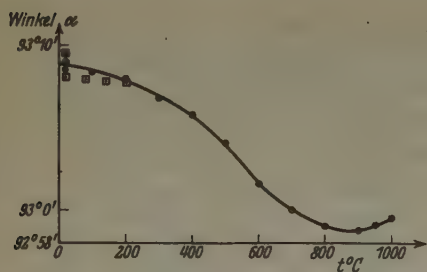


Fig. 3a.

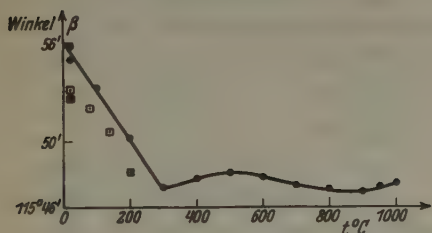


Fig. 3b.

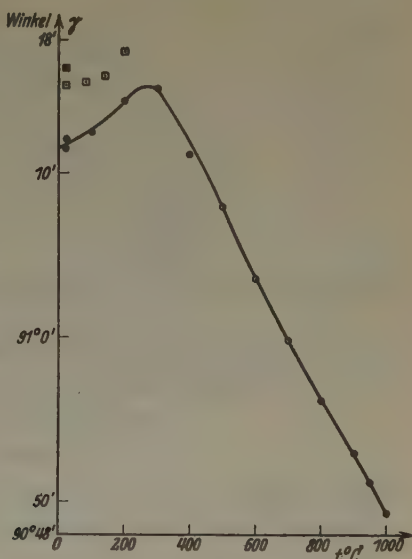


Fig. 3c.

Fig. 3a, b, c. Koordinatenwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Temperatur,

- berechnet aus den eigenen Messungen;
- nach Beckenkamp;
- nach Kratzert.

Die Fundamentalgrößen des Koordinatensystems gestatten nun die Berechnung des Winkels  $\sigma$ , durch den die Lage des rhombischen Schnittes gegeben ist. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$\cotg \sigma = \pm \tg \gamma \cdot \cos (P : M),$$

oder ausgedrückt durch die 3 Koordinatenwinkel

$$\cotg \sigma = \mp \cotg \beta \pm \frac{\cos \alpha}{\sin \beta \cdot \cos \gamma}.$$

Es ergeben sich so die in Tab. XIII angeführten Werte von  $\sigma$  für den Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 1000°. Die Darstellung in Form einer Kurve in Figur 4 — als Abzisse sind die Temperaturen, als Ordinate die Winkelwerte aufgetragen — zeigt zunächst eine Zunahme des Winkels von 16° 21' bei Zimmertemperatur bis vielleicht 300° — hier beträgt er 17° 8' —, dann eine starke Abnahme bis auf 12° 28' bei 1000°, für ein Temperaturgebiet von 700° also eine Abnahme von nahezu 5°. Die Änderung des Winkels  $\sigma$  ist also um eine Größenordnung höher als die der Koordinatenwinkel.

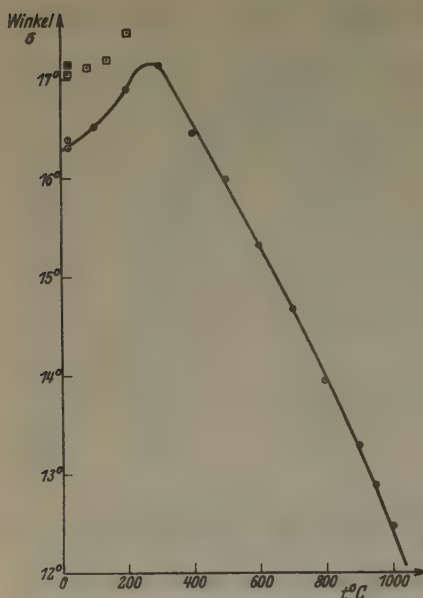


Fig. 4. Winkel  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnete Werte

- nach eigenen Messungen;
- nach Beckenkamps Messungen;
- nach Kratzerts Messung.

Tabelle XIII. Lage des rhombischen Schnittes.

Temp.	Winkel $\sigma$
—	16° 23' 18''
20	16 18 30
100	16 31 12
200	16 54 32
300	17 8 1
400	16 27 22
500	15 59 0
600	15 18 41
700	14 40 18
800	13 56 48
900	13 17 22
950	12 53 15
1000	12 28 27

Die aus den Messungen von Beckenkamp und denen von Kratzert berechneten Werte von  $\sigma^1)$  sind ebenfalls zur Darstellung gebracht. Sie liegen bis nahezu 1° höher als die gefundenen Werte, jedoch zeigen diejenigen von Beckenkamp auch das hier beobachtete Ansteigen.

Wie bereits oben S. 454 erwähnt, kann eine einigermaßen sichere Fehlergrenze für die zur Berechnung des Koordinatensystems benutzten Grundwinkel nicht angegeben werden. Trotzdem ist es von Interesse und wichtig zu wissen, wie sich etwaige Fehler der Grundwinkel in den Endresultaten bemerkbar machen würden. Zunächst mußten die partiellen Differentialquotienten der oben bei den Dreiecksberechnungen 1—12 benutzten Formeln abgeleitet werden. Durch Einsetzen in das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz wurden stufenweise die Fehler der einzelnen zur weiteren Rechnung notwendigen Größen ermittelt. Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß der Fehler eines jeden der 5 Ausgangswinkel nach der Ausgleichung noch  $\pm 1'$  beträgt, ein Wert, der sicherlich zu hoch gegriffen ist. Es ergaben sich dann folgende Fehlergrenzen für die Fundamentalgrößen des Koordinatensystems:

1) Mügge, O., Z. Kristallogr. (A) 75 (1930) 341 u. 339.

$$\begin{aligned}
 A &= (010) : (001) : m_A = \pm 4,2'; \\
 B &= (100) : (001) : m_B = \pm 2,2'; \\
 C &= (100) : (010) : m_C = \pm 2,4'; \\
 \alpha &= [010] : [001] : m_\alpha = \pm 4,9'; \\
 \beta &= [100] : [001] : m_\beta = \pm 2,2'; \\
 \gamma &= [100] : [010] : m_\gamma = \pm 3,4'; \\
 a &: m_a = \pm 0,0024 \\
 c &: m_c = \pm 0,0014
 \end{aligned}$$

Die Fehler der Grundwinkel wirken sich also in erheblichem Maße bei den abgeleiteten Größen aus.

Die Berechnung der Fehlergrenze für den Winkel  $\sigma$  ergibt, unter Einsetzung der oben angegebenen Fehler der Koordinatenwinkel,

$$\begin{aligned}
 m_\sigma &= \pm 46' \text{ bei } 20^\circ, \text{ bzw.} \\
 m_\sigma &= \pm 52' \text{ bei } 1000^\circ
 \end{aligned}$$

und liegt für dazwischen liegende Temperaturen zwischen diesen Werten. Fehler der Koordinatenwinkel machen sich also in noch erheblich höherem Maße bei dem Winkel  $\sigma$  bemerkbar.

Der Verlauf der Kurve für den Winkel  $\sigma$  stützt in bester Weise die von Mügge<sup>1)</sup> gegebene Erklärung für die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten  $\sigma$ -Werten. Nach einer anfänglichen Zunahme erreicht die Kurve ein Maximum bei etwa  $300^\circ$  und nimmt dann stark ab, was auf Grund der Messungen Rinnes<sup>2)</sup> am Spaltungswinkel  $P:M$  Mügge bereits vermutet hatte. Die von letzterem an den natürlichen Lamellen gefundenen Werte von  $\sigma$  liegen zwischen  $13,0^\circ$  und  $15,4^\circ$  und liegen damit um  $1-3^\circ$  unter dem für den hier benutzten Kristall für Zimmertemperatur berechneten. Wie aus dem Vergleich mit der Tab. XIII und dem Diagramm 4 hervorgeht, entsprechen diese solchen Werten, die  $\sigma$  bei höheren Temperaturen annehmen sollte. Es ist damit bewiesen, daß die Zwillingslamellierung nach dem rhombischen Schnitt bei den Plagioklasen das Achsenverhältnis der Entstehungstemperatur fixiert.

Damit ist prinzipiell die Möglichkeit bewiesen, die Lage des rhombischen Schnittes als geologisches Thermometer auszuwerten. An und für sich sind die Änderungen des Winkels groß genug. Ob die Temperaturangaben von einiger Genauigkeit und damit von praktischer Bedeutung sein werden, hängt jedoch noch von verschiedenen Voraussetzungen ab, die im folgenden begründet sind.

Bei der Fehlerberechnung ergab sich, unter der Voraussetzung, daß die Grundwinkel je mit einem Fehler von  $\pm 1'$  behaftet sind, eine Fehler-

1) a. a. O. S. 340:      2) a. a. O. S. 714.

grenze von  $\sigma$  von etwa  $\pm 50'$ , der in dem in Frage kommenden Bereich eine Unsicherheit bei der Temperaturangabe von  $\pm 120^\circ$  entsprechen würde. Durch die Wahl günstigerer Winkel für die Achsenberechnung, als es bei dem hier untersuchten Kristall möglich war, wird sich, durch Vermeidung der die Fehlergrenzen vergrößernden Zwischenrechnungen, diese Fehlerquelle verringern lassen. Ein Fehler bei  $\gamma$  und dem Spaltwinkel  $P:M$  von je  $\pm 1'$  bedingt für  $\sigma$  einen Fehler von  $\pm 17'$ , der zwar immer noch wesentlich höher ist als die von Mügge erreichte Genauigkeit der Messung von  $\sigma^1)$ , aber doch nur eine Unsicherheit in der Temperaturangabe von  $\pm 40^\circ$  bedingen würde.

Es erscheint des weiteren sehr fraglich, ob man das hier für einen Kristall gefundene Resultat quantitativ auf andere des gleichen Fundortes übertragen darf. Starke Gründe sprechen dagegen. Die chemische Zusammensetzung der Anorthite vom Vesuv scheint nach den vorliegenden Analysen und den Angaben über die physikalischen Eigenschaften, z. B. über die Dichte, starken Schwankungen zu unterliegen, die sich in wechselnden Werten des Achsenverhältnisses ausdrücken müssen. In wie starkem Maße sich diese wieder in den Werten für  $\sigma$  geltend machen, geht unmittelbar aus der Fehlerberechnung hervor.

Gegen eine Verallgemeinerung dieser Kurve sprechen auch die Werte von  $\sigma$ , die, wie einleitend bereits bemerkt, Mügge und Heide<sup>2)</sup> an künstlichen Zwillingslamellen nach dem rhombischen Schnitt gefunden haben. Die genauesten Werte sind  $18,4^\circ$ ,  $18,2^\circ$  und  $17,8^\circ$ , liegen also um etwa  $2^\circ$  höher als der hier für Zimmertemperatur gefundene Wert. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, daß für manche Kristalle die  $\sigma$ -Temperaturkurve um  $2^\circ$  in Richtung der Ordinate in Figur 4 verschoben werden muß.

Diese Fehlerquellen wird man ausschalten können, indem man nur solche Kristalle miteinander vergleicht, deren Zusammensetzung und damit auch Achsenverhältnis, z. B. auf Grund physikalischer Eigenschaften als gleich erkannt worden sind<sup>3)</sup>, oder indem man an Kristallen, die selbst nach dem rhombischen Schnitt verzwillingt sind, die Änderung der Koordinatenwinkel mit der Temperatur und weiter die von  $\sigma$  ermittelt. Durch Vergleich der berechneten mit den an dem gleichen Kristall gemessenen Werten wird man dann zu einer eindeutigen Angabe seiner

1) a. a. O. S. 338.      2) a. a. O. S. 169.

3) Mügge konnte leider an dem Kristall XV seiner Tab. II (a. a. O. S. 339) den Wert für  $\sigma$  nicht bestimmen; dessen Dichtewert 2,762 läßt am ehesten eine weitgehende Gleichheit der chemischen Zusammensetzung mit dem hier untersuchten Kristall vermuten. Die Dichten der Kristalle seiner Tab. I (a. a. O. S. 338) liegen, soweit sie bestimmbar waren, alle etwas niedriger.



Entstehungstemperatur gelangen. Ihre Genauigkeit wird nur davon abhängen, wie genau die Ermittlung der Koordinatenwinkel und die von  $\sigma$  gelingt. Eine Kontrolle des Resultates würde noch die Bestimmung von  $\sigma$  an solchen Zwillingslamellen nach dem rhombischen Schnitt gestatten, die nach dem Vorgange von Mügge und Heide an dem in der eben angedeuteten Weise untersuchten Kristall künstlich erzeugt sind.

Trotzdem also vorläufig nur ein unsicheres Resultat daraus zu erwarten ist, ist es von Interesse, die von Mügge beobachteten  $\sigma$ -Werte mit der  $\sigma$ -Temperaturkurve (Fig. 4) in Beziehung zu setzen. Die natürlichen  $\sigma$ -Werte entsprechen solchen, wie sie Kristalle haben sollten, die bei Temperaturen zwischen 580° und 930° C entstanden sind. Das ergibt sich, wenn man zu den auf der Ordinate aufgetragenen Winkelwerten auf der Abszisse die zugehörigen Temperaturen abliest.

Es würde sich, infolge des Schwankens der  $\sigma$ -Werte, also ein Temperaturintervall von erheblicher Größe für die Bildungstemperatur der Anorthitkristalle vom Vesuv ergeben. Vermutlich wird es jedoch so sein, daß der für den hier untersuchten Kristall gefundenen  $\sigma$ -Temperaturkurve Kristalle entsprechen, die einen niedrigen  $\sigma$ -Wert für die natürlichen Lamellen — von 13° — besitzen. Entsprechend in Richtung der Ordinate verschobene Kurven, wie oben S. 462 bereits angedeutet, werden für Kristalle mit höheren  $\sigma$ -Werten der natürlichen Lamellen gelten, so für Kristalle mit  $\sigma = 15^\circ$  etwa eine um 2° in Richtung der Ordinate verschobene Kurve. Man käme so zu einer Bildungstemperatur von um 900° C, ein Wert, der vom richtigen nicht weit entfernt sein dürfte. Er ist im Einklang mit dem, was man auf Grund von Überlegungen über die Paragenese erwarten sollte<sup>1)</sup>.

Um eine genauere und sichere Angabe über die Entstehungstemperatur des Anorthit vom Vesuv machen zu können, soll demnächst die Untersuchung eines verzwilligten Kristalls in der oben dargestellten Weise in Angriff genommen werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Jena mit dessen Mitteln durchgeführt. Herrn Prof. Heide bin ich für die Anregung dazu, sowie für viele Ratschläge und Besprechungen sehr zu Dank verpflichtet.

1) Mügge, O., a. a. O. S. 340.

Eingegangen den 16. Januar 1936.

## X-ray crystallographic data on the sex hormones, oestrone, androsterone, testosterone and progesterone and related substances.

By J. D. Bernal and D. Crowfoot in Cambridge (Engl.).

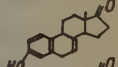
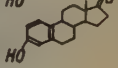

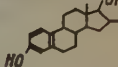
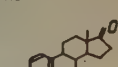
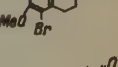
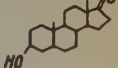

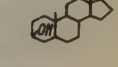
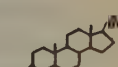
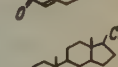
In the last four years the progress of our knowledge of the chemical structure of the group of sex hormones related to oestrone has been little short of phenomenal. The first X-ray crystallographic examination of a member of this series was that of oestrone and oestrodol in 1932<sup>1)</sup> shortly after these substances had first been obtained pure and before even their empirical molecular formulae, far less their chemical structures, were known. The probable relationship of these compounds to the group of sterols, suggested a little later<sup>2)</sup>, was supported by the crystallographic evidence<sup>3)</sup>, and the recognition of this relationship led not only to the determination of the chemical structures of the oestrins themselves with very considerable certainty but also to the swift identification and characterisation of a number of other related physiologically active substances, such as the male sex hormones, androsterone and testosterone, and the corpus luteum hormone, progesterone. The process of comparison with the sterols culminated in 1934 with the degradation of epidihydro cholesterol to androsterone by Ruzicka and his co-workers<sup>4)</sup> and of stigmasterol to progesterone by Butenandt, Westphal and Cobler<sup>5)</sup> and by E. Fernholz<sup>6)</sup>.

The precedent set by the first submission of oestrodol and oestrone themselves to X-ray crystallographic examination has been followed throughout in these investigations and each of the new hormones in turn has been studied in this manner. Only in these later cases the recognition of the chemical structure has proceeded so rapidly that we find it already possible to view the crystallographic measurements in a somewhat different light. In the preliminary examinations we were concerned mainly in detecting similarities in the data obtained from different compounds which would indicate the similarity of the underlying molecular skeletons. Now it becomes of more interest to note the many differences in molecular arrangement and to correlate these differences with the actual differences we now know to exist between the various chemical formulae. Such correlations might be expected to throw further light on some of the

1) Bernal, J. D., *Chem. and Ind.* **51** (1932) 259. 2) Rosenheim, O. and King, H., *Chem. and Ind.* **1932**, 464. 3) Bernal, J. D., *ibid.* 466. 4) Ruzicka, L., Goldberg, M. W., Meyer, J., Brüngger, H. and Eichenberger, E., *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 1389. 5) *Ber.* **67** (1934) 1611. 6) *Ibid.* 1855.

minor points of stereochemistry that remain to be settled in the chemical structure of these compounds and to provide a basis for further investigation of unknown substances. The importance of the latter aspect has already been illustrated during the progress of this work, since it was minor differences in the habit of the crystals that originally led one of the authors to overlook the fundamental similarity between the structures of oestrone and pregnandiol.

Table I.

Substance	Space Group	$n$	$a$	$b$	$c$	$\beta$	Approximate direction of molecules length   thick- ness	optic sign	optic orientation	Probable Formula
Equiline		4	9.06	6.42	23.5	90°	$c$	$a$	$-a=\alpha, b=\beta, c=\gamma$	
Oestrone 1	$P2_12_12_1$	4	16.28	7.46	12.15	90°	$c$	$a$	$-a=\alpha, b=\beta, c=\gamma$	
Oestrone 2	$P2_12_12_1$	4	9.9	7.7	18.2	90°	$b\ c$	$a\ b$	$-a=\alpha, b=\gamma, c=\beta$	
Oestrone 3	$P2_1$	4	7.60	22.1	9.22	112°	$b$	$\perp (001)$	$-b=\gamma, \alpha 10^\circ$ from $\perp (001)$	
Oestrodial	$P2_1$	4	7.50	22.8	9.06	112°	$b$	$\perp (001)$	$-b=\gamma, \alpha 17^\circ$ from $\perp (001)$	
Bromo-methoxy oestrone	$P2_12_12_1$	4	9.0	13.8	12.8	90°	$c$	$a$	$-a=\alpha, b=\beta, c=\gamma$	
Oxyketone from dihydrocholesterol	$P2_1$	2	6.62	22.1	6.3	109°	$b$	$\perp (10\bar{2})$	$-b=\gamma, \alpha 14^\circ$ to $c$ in acute <	
Androsterone also from epidihydrocholesterol	$P2_1$	2	9.45	7.7	11.95	111°	$\perp (001)$	$a$	$+b=\beta, \gamma c 8^\circ$ from $\perp (001)$ towards $c$	
Testosterone	$P2_1$	4	14.73	11.09	11.01	125°	$c$	$b$	$+b=\beta, \gamma$ nearly along $c$	
$\alpha$ Progesterone	$P2_12_12_1$	4	10.27	13.88	12.31	90°	$c$	$a$	$+a=\alpha, b=\beta, c=\gamma$	
Pregnandiol	$P2_12_12_1?$	4	10.2	7.3	24.6	90°	$c$	$a$	$+a=\alpha, b=\beta, c=\gamma$	
Pregnane	$P2_1$	4	12.0	6.29	22.6	100°	$\perp (001)$	$a\ b$	$+b=\beta, \gamma$ nearly $\perp (001)$	

A summary of the X-ray data obtained for the sex hormones themselves and for some related compounds is given in Table I. This includes new measurements (which are described in more detail in this paper) together with measurements made by us which have been independently carried out by other authors and also for completeness sake, the data on equiline obtained by Gaudefroy<sup>1</sup>) which we have not confirmed. Except where otherwise stated in the text, the cell dimensions were not measured correct to more than 1–2%.

### Oestrone and Oestrodial.

By a micro sublimation method Kofler and Hauschild<sup>2</sup>) have been able to distinguish three polymorphic modifications of oestrone and to make morphological and optical measurements on them. These they classified as follows:

1. Orthorhombic (stable) only grown from the vapour.
2. Orthorhombic (metastable) also from solution — probably that first measured by Gaudefroy<sup>1</sup>).
3. Monoclinic metastable also from solution. This was first measured optically by Slawson<sup>3</sup>). It is closely isomorphous with the usually occurring form of oestrodial.

The optical data on these compounds are listed in Table II.

Table II. Refractive indices of Oestrone and Oestrodial.

Substance	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	reference
oestrone 1.	1.511	1.621	1.697	10
oestrone 2.	1.594	1.628	1.647	8
oestrone 3.	1.520	1.642	1.690	9
oestrodial	1.533	1.642	1.686	9

### Oestrone 1. "Orthorhombic stable".

$P2_12_12_1$ ,  $a = 16.28$   $b = 7.46$   $c = 12.15$  Å (correct to  $\pm .02$  Å).

A full crystallographic description and X-ray measurements of the cell size of oestrone 1 have already been given by A. Neuhaus<sup>4</sup>), and with his measurements our observations agree very closely.

For our examination crystals of oestrone 1 were grown by sublimation from the monoclinic variety heated by a hot wire between two cover

1) Girard, A., Sandulescu, G., Fridensen, A., Gaudefroy, C. and Rutgers, J., *Comptes Rend.* **194** (1932) 1020; *ibid.* 2479; *ibid.* **1932**, 523.

2) Kofler, A. and Hauschild, A., *Z. Mikrochem.* **9** (1934) 55; *Z. physiol. Chem.* **224** (1934) 150. 3) Slawson, C. B., *J. biol. Chem.* **7** (1930) 373.

4) Neuhaus, A., *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 505 in good agreement with Kofler and Hauschild's data.



slips. They appeared as small rectangular plates somewhat flattened on (100) and in a few cases very markedly elongated along [001]. The forms present were {100}, {110} and {201} which showed hemimorphic development. There were well defined cleavages in (100) and (110). X-ray oscillation photographs were taken about all three crystallographic axes.

Of the three modifications of oestrone this shows the most marked differences between the refractive indices and therefore here the directions of the crystallographic axes should most closely correspond to the optical axes of the molecule. The length of the molecule may accordingly be placed approximately in  $c$ , the width in  $b$  and the thickness in  $a$ . Fig. 1 illustrates the probable arrangements of the molecules in the unit cell that follows from these observations.

The  $c$  dimension of 12.15 Å is in good agreement with the calculated length of a single molecule, the theoretical length being 10.4 Å without allowance for intermolecular space. For most organic molecules studied, generally hydrocarbons, this is taken to be about 3.6 Å. Here however there seems to be a shortening probably due to the formation of a hydrogen bond between the terminal keto and hydroxyl groups. This would reduce the intermolecular distance to 2.6 Å, the remaining shortening being probably accountable for by a slight slanting of the molecules in the  $bc$  plane. Such a hydrogen bond is not of the strong acid type but is intermediate between this and a hydroxyl bond<sup>1</sup>). A similar bond occurs in quinhedrone. The  $b$  dimension, 7.5 Å, is equal to the value for the width of a single molecule commonly found in the sterol group. The size of the  $a$  dimension, 16 Å, corresponds to about four times the probable molecular thickness which here appears therefore effectively as 4 Å. The placing of the thickness four times over in the  $a$  plane implies that nearly all the atoms contribute to 400 which is in agreement with the intensities observed 200 w, 400 vs. In the  $c$  direction the molecules are imbricated and here there is no cleavage, while in agreement with the experimental data, cleavage might be expected on (100) and (110).

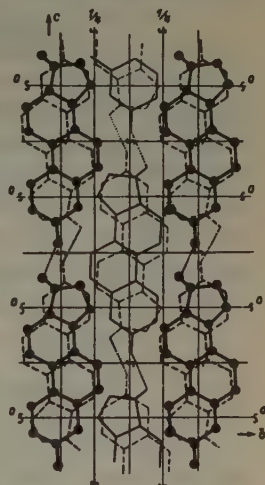


Fig. 1. Suggested structure of oestrone 1, projected on (100).

Molecules at  $\frac{1}{8}$  —●—  
 $\frac{3}{8}$  ———  
 $\frac{5}{8}$  - - - - -  
 $\frac{7}{8}$  ———  
 Hydrogen bond . . . . .

1) Bernal, J. D. and Megaw, H. D., Proc. Roy. Soc. 151 (A) (1935) 384.

This type of structure based on the space group  $P2_12_12_1$  is also found in the sterol series in cholesterylene, but oestrone 1 is noteworthy in that, contrary to the usual sterol habit, elongation of the crystal occurs in the direction of the molecular length. This is probably a consequence of the hydrogen bond chains formed in this direction.

**Oestrone 2. (Orthorhombic metastable).**

$$P2_12_12_1 \quad a = 9.9 \quad b = 7.7 \quad c = 18.2 \text{ \AA.}$$

A crystallographic description of this form has already been given by C. Gaudefroy and preliminary X-ray measurements reported<sup>1</sup>). Our measurements however indicate that the  $c$  axis is doubled as compared with Gaudefroy's determination and we have also changed the nomenclature of the  $a$  and  $b$  axes to agree with the orientation chosen in other compounds of this type. The amended crystallographic description may therefore be given as follows.

Table III. Oestrone 2. Intensities of  $h0l$  planes.

$\frac{h}{l}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	/	—	s	—	m	—	m	—	—	—	vw	—
1	—	—	vs	m	w	—	—	vw	vw	vw	—	vw
2	m+	m	vs+	vw	w	w	w	—	—	—	—	—
3	—	ms	ms	ms	w	w	—	—	—	—	—	—
4	ms	s	m	ms-	m	—	w	vw	w	—	—	—
5	—	—	mw	vw	—	—	w	—	—	—	—	—
6	m	m	m	m+	m	—	w	w	w	—	—	—
7	—	w	vw	w	—	—	—	—	—	—	vw	—
8	mw	mw	—	w	—	w	w	mw	mw	vw	—	—
9	—	vw	mw	w	vw+	w	mw	—	w	—	—	—
10	m	w	mw	vw	w	w	m	vw	—	—	—	—
11	—	vw	w	w	vw	—	—	—	—	—	—	—
12	mw	vw	w	vw	m	m	—	—	—	—	—	—
13	—	vw	—	vw	w	—	—	vw	—	—	—	—
14	m	w	w	mw	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	vw	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	vw	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	vw	—	vw	vw	vw	vw	—	—	—	—	—	—
19	—	—	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Two samples of this modification were examined, which proved identical, one sent by A. Butenandt in Danzig and one by A. Girard in Paris. The crystals occur in well defined, roughly hexagonal shaped

<sup>1</sup>) Girard, A., Sandulescu, G., Fridensen, A. Gaudefroy C. and Rutgers, J., Comptes Rend. 194 (1932) 1020; *ibid.* 2479; *ibid.* 1982, 523.

plates slightly elongated along the  $b$  axis and with the  $c$  face,  $\{001\}$ , dominating. Other forms occurring are  $\{201\}$  and  $\{221\}$  (?) which shows hemimorphic development (cf. drawings by Gaudefroy). The X-ray measurements include oscillation photographs about  $a$  and  $c$  and a Weissenberg equatorial photograph about  $b$ . The estimated intensities of the  $(h0l)$  planes obtained from the latter are listed in Table III.

Both the birefringence which is low and the measured X-ray dimensions compared with the other two polymorphic forms of oestrone indicate very considerable slanting of the molecule with reference to the crystallographic axes. The thickness is probably mainly in the  $(201)$  or  $(202)$  planes, since these give much the strongest reflections and the length mainly in the  $(011)$  plane.

### Oestrone 3, (a), and Oestrodial (b).

(a)  $P2_1$   $a = 7.60$   $b = 22.1$   $c = 9.22 \text{ \AA}$   $\beta = 112^\circ$

(b)  $P2_1$   $a = 7.50$   $b = 22.8$   $c = 9.16 \text{ \AA}$   $\beta = 112^\circ$ .

The monoclinic variety of oestrone was that first to be examined crystallographically and by X-rays together with oestrodial<sup>1)</sup> which is very closely similar. Since then measurements have been made on oestrone by A. Neuhaus whose results agree substantially with ours.

Specimens were given us by G. Marrian and later by the Organon laboratories. Both form lath shaped crystals, tabular on  $(010)$  and somewhat elongated along  $[001]$  with small faces  $(100)$ ,  $(001)$  and  $(10\bar{1})$  also present. There is cleavage in  $(001)$ . X-ray oscillation photographs were taken of both compounds about  $a$  and  $b$  and a Weissen-

Table IV. Oestrone 3.  
Intensities of  $(hk0)$  planes.

$\frac{h}{k}$	0	1	2	3	4	5	6
0	/	m-	ms-	w-	vw	vvw	vvw
1	—	vs-	—	mw-	w	—	—
2	m+	s	m	vw	w	w-	vw
3	—	m	m	mw-	w	mw	w
4	m	ms	—	mw	vw	w	mw-
5	—	w-	m-	vw	—	w	mw-
6	mw	m	w	w	vw	w	—
7	—	mw	w	w+	vw	vw-	vw
8	w	w-	mw	w+	vw	vw-	w-
9	—	ms	w-	w-	—	—	—
10	ms	ms	m	w	—	vw	—
11	—	w	w-	w	—	—	—
12	ms-	w+	w+	—	—	vw	—
13	—	w	vw	vw	w-	—	—
14	m	w	w	—	vw	—	—
15	—	—	w-	—	vw	vw	—
16	mw	—	vw	—	vw	vw	—
17	—	w-	vw	—	—	—	—
18	w+	w-	vw	—	—	—	—
19	—	—	vw	—	—	—	—
20	—	w	w	—	—	—	—
21	—	w-	—	—	—	—	—

1) Bernal, J. D., Chem. and Ind. 51 (1932) 259.

berg of oestrone about  $c$ . The estimated intensities from this are recorded in Table IV.

The crystal unit cell in both cases contains four molecules and since the space group is  $P2_1$ , there are two molecules present in the asymmetric unit. The general weakening of the intensities of the planes  $(h, k, 2l+1)$  suggests however that there is a pseudo cell with halved  $c$  axis containing single asymmetric molecules. Both the orientation of the optic axes with  $a$  nearly perpendicular to the  $c$  plane and the intensity of (002) which is very much the most powerful reflection observed indicate that the molecules lie in two layers parallel to the  $c$  plane. The

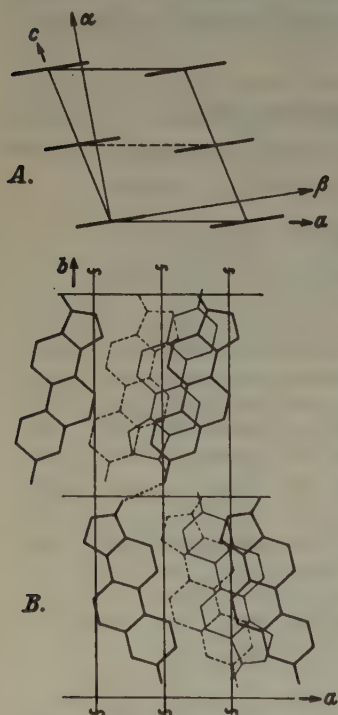


Fig. 2. Suggested structure of oestrone 3.

A. The slant of the molecules projected on (010).

B. Projection on (001).

Molecule at 0 ———

Molecule at  $\frac{1}{2}$  ———

Molecule at 1 - - - - -

(identical with molecule at 0).

length of the  $b$  axis is rather less than twice that which would be expected for the molecular length and this together with the relation between the refractive indices of oestrone 3 and oestrone 1 indicates a certain slant of the long axis of the molecule across the  $ab$  plane. The choice of the degree of slant may be influenced by the fact the planes (640) and (650) although far out show a mw intensity.

A possible structure based on these observations is illustrated in Fig. 2. The position and orientation of the second molecule in the asymmetric unit at  $z + \frac{1}{2}$  is suggested by the type of arrangement found in the orthorhombic modifications and is in qualitative agreement with the X-ray intensities.

In this structure the formation of a hydrogen bond occurs between the hydroxyl group of any molecule at  $y$  and the keto group of the molecule at  $y + \frac{1}{2}$  related to the first by the  $b$  screw axis. The change of the keto group for two hydroxyl groups in oestradiol can be effected with comparatively little disturbance of the relative positions of the molecule and the hydroxyl bond appears able therefore in this structure to take up much the same orientation as the hydrogen bond.



The relationship between the three different crystal structures of oestrone is best shown diagrammatically by Fig. 3. That the arrangement of the molecules in the  $c$  plane of oestrone 2 is very similar to that in the  $b$  plane of oestrone 3 is borne out by a comparison of the X-ray inten-

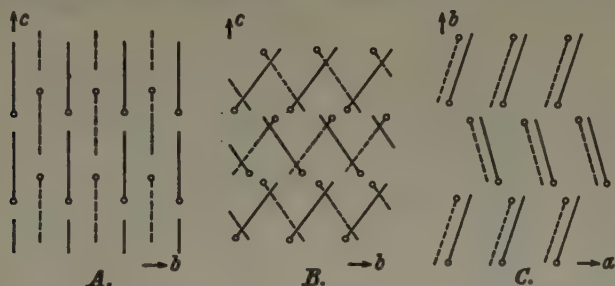


Fig. 3. Inter relationship of the three polymorphic forms of oestrone. The molecules lie approximately flat in the plane of the paper.

Molecule at 0 ———

Molecule at  $\frac{1}{2}$  - - - - -

(except in the case of oestrone 1 where only molecules at  $\frac{1}{2}$  and  $\frac{7}{8}$  respectively are shown). This convention is retained in the following figures.

sities of the first six reflections from these planes. In both cases the molecules form two layers slanting in opposite directions. This gives a smectogenic<sup>1)</sup> type of structure very common in the sterol group. Oestrone 1 falls, on the other hand, into the nematogenic<sup>1)</sup> structure type since here the molecules are imbricated with respect to their length.

### Monobromomethoxy oestrone.

$$P2_12_12_1 \quad a = 9.0, \quad b = 13.8, \quad c = 12.8 \text{ \AA}.$$

Monobromomethoxy oestrone was first prepared by Marrian and Haslewood<sup>2)</sup> and identified by them as a substitution product of methoxy oestrone. By analogy with other substitution reactions in condensed ring systems of this kind<sup>3)</sup> bromination probably occurs at position 4 and the formula has therefore been given as in Table I.

The substance crystallises in pale brownish discoloured needles elongated along the  $a$  axis. The only observable form developed was  $\{011\}$ , the needles being broken off at their ends. The birefringence was very high, negative with a large optic axial angle. The crystals showed

1) Bernal, J. D. and Crowfoot, D., Trans. Far. Soc. **29** (1933) 1032.

2) Chem. and Ind. **51** (1932) 281.

3) Mills, W. H. and Nixon, I. G., J. Chem. Soc. **1930**, 2510.

marked pleochroism viewed down the  $a$  axis, appearing reddish for vibrations along  $\gamma$  ( $c$ ) and white for vibrations at right angles along  $\beta$  ( $b$ ).

Table V. Monobromo methoxy oestrone. Intensities of ( $0kl$ ) planes.

$\backslash k$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	—	—	vs	—	vs—	—	w	—	mw+	—	—	—	w+	—	—	—	w
1	—	w	vw	m	w	mw	m	vvw	w	w	m	—	—	—	w+	vvw	
2	s+	mw	m+	m	ms	ms—	m	ms—	w	mw+	—	mw	w	w	—	vw	
3	—	s	w	ms	w	ms	—	vw	vw	mw	—	—	vw	—	—	vw	
4	ms	ms	vvw	w	ms	ms	w	w+	w	mw	—	vvw	w	vw	—	vw	
5	—	mw	ms+	vw	w+	ms—	mw	—	—	w	w	w	—	—	vw	vw	
6	mw	mw	w	w	m+	—	w	—	mw	—	—	—	w	—	—	—	
7	—	w+	mw+	—	—	w	mw	—	—	—	vw	—	—	—	—	vvw	
8	w	w+	—	w	w	w	—	vw	w	vw	—	vw	—	—	—	—	
9	—	w+	—	w	—	vw	—	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	w—	w+	vw	w+	—	—	—	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	w	—	—	—	vw	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	—	—	vvw	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

X-ray oscillation photographs were taken about the  $c$  axis and a Weissenberg about the  $a$  axis, which gave the intensities for the ( $0kl$ ) planes recorded in Table V. There was very marked smearing of the fourth and fifth layer lines in the oscillation photographs about  $[001]$  and also smearing of row lines on those photographs taken with the beam direction inclined at small angles to (100) e. g. the row lines running between 311 and 31 $\bar{1}$ .

Much the most powerful reflection observed was that from (210). The only halvings present are those observed on ( $h00$ ), ( $0k0$ ) and ( $00l$ ) and the space group is therefore  $P2_12_12_1$ . The calculated density for four molecules in the unit cell is 1.44.

The very high birefringence indicates an approximately parallel orientation of molecules in the unit cell. Following the direction of the optic axes the molecular length must be placed along  $c$  ( $\gamma$ ) which corresponds in length to the length of a single molecule. The very high intensity of the (210) reflection suggests that in the  $ab$  plane the molecules must be oriented with their widths in (210). The effective "thickness" then has a value of 4 Å very similar to that found in the other oestrone compounds. The main component of the width appears twice over in  $b$  ( $\beta$ ), that of the thickness twice over in  $a$  ( $\alpha$ ).

The necessity for packing the molecules approximately parallel to keep the intermolecular distances correct limits their possible arrangements to types which consist essentially of two groups of two molecules

each, one group having the molecular width in (210), the other in ( $2\bar{1}0$ ). Within each group are molecules related to one another by the  $c$  screw axis. It is difficult from the existing data to fix the parameter of the two groups relative to one another in the  $c$  direction. Two extreme cases are represented in Figs. 4*a* and *b*. These are converted into one another by movement in either case of the molecules of one group half way

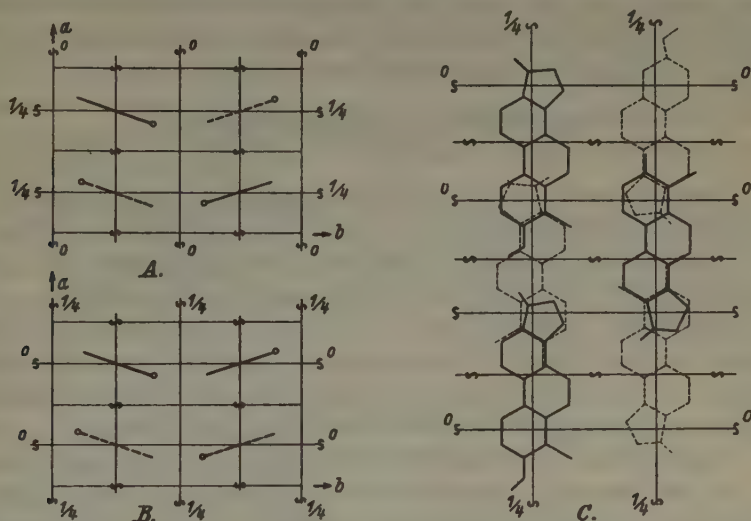


Fig. 4. Suggested structure of mono bromo methoxy oestrone.

A. and B. alternative projections on (001).

C. projection on (100) derived from A.

along the  $c$  axis with respect to the other group. It is interesting in this connection that the marked smearing of the  $c$  layer lines, which must be due to some irregularity in the arrangement of atoms along  $c$ , may be explained by a certain freedom of movement of the molecules in this direction. The similar smearing of the row lines towards  $a$  indicates a further disorganisation in the  $a$  direction which may be correlated with a slight degree of sliding of the two groups relative to one another. Such slight movements or frozen in disorientation may be possible or favoured in monobromomethoxy oestrone compared with the other compounds of this series by the blocking of the hydroxyl group with the methyl radical which prevents the binding of neighbouring molecules firmly together by hydrogen bonds.

"Smearing" of reflections similar to those found here has also been recorded in other organic compounds, for example cholesteryl chloride

and bromide and *p*-azoxy anisole and phenetole, where it has been correlated with ability to form liquid crystals<sup>1</sup>). No liquid crystal formation could be observed on melting monobromomethoxy oestrone. On cooling the melt a glass is formed and there is a strong tendency to growth of spherulites as in the case of cholesteric liquid crystals, but none of the typical cholesteric behaviour could be observed in the liquid. The molecules are however short compared with other liquid crystal forming molecules and it is probable that any liquid crystal phase would have a very narrow domain of stability.

#### Oxyketone from Dihydrocholesterol.

$P2_1$ ,  $a = 6.62$ ,  $b = 22.1$ ,  $c = 6.3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109^\circ$ .

The crystals of this "oxyketone" examined were prepared by Ruzicka and Goldberg by the degradation of dihydrocholesterol.

They were in the form of thick prisms elongated along the  $b$  axis and bounded by the faces (001) (predominant), (100) and (10 $\bar{1}$ ).

The optic orientation proved unusual (cf. oestrone 1),  $\gamma$  being along  $b$ , the needle axis, with  $\alpha$  inclined at about  $14^\circ$  to  $c$  in the acute angle. The optic axial angle is small and the birefringence negative. Oscillation photographs were taken about the  $a$  and  $b$  axes.

The structure is of a particularly simple type. The space group is  $P2_1$  and there are present only the two molecules related by the  $b$  screw axis which are required by the symmetry. These must be arranged approximately vertically above one another along the  $b$  axis (22.1  $\text{\AA}$ ).

The packing of the short axes of the molecules in the  $b$  plane which can be deduced from the optic orientation is shown in Fig. 5. This arrangement is confirmed by the very strong intensity shown by (10 $\bar{2}$ ). The other equally strong planes are (001) and (11 $\bar{1}$ ), and the latter particularly suggests considerable slanting of the length of the molecules with reference to the  $b$  axis. This is indeed necessary to fit the molecules into the unit cell. In any case hydrogen bonds may be formed between the hydroxyl group of one molecule and the keto group of the molecule produced by the operation of the screw axis half-way down the unit cell.

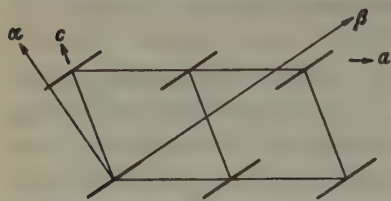


Fig. 5. Structure of the oxyketone from dihydro cholesterol. The slant of the molecules projected on (010).

1) Bernal, J. D., and Crowfoot, D., Trans. Far. Soc. 29 (1933) 1032.



**Androsterone (epioxyketone from epicholesterol).**

$P2_1$ ,  $a = 9.45$ ,  $b = 7.7$ ,  $c = 11.95 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111^\circ$ .

Two samples of androsterone were examined, the first prepared "synthetically" by Ruzicka et al. by the degradation of epicholesterol and the second obtained from natural sources by Westphal in Kiel. They proved crystallographically indistinguishable.

Androsterone forms lath shaped crystals very much elongated along  $b$  and showing little more than the main face (001) with very small faces (110) (?). Optically it belongs to a type found very commonly among the sterols. The plane of the optic axes is (010) and  $\gamma$  is inclined at  $10^\circ$  to the normal to the  $c$  plane. The birefringence is low, positive and the optic axial angle is large.

X-ray oscillation photographs were taken about  $a$ ,  $b$  and the normal to the  $c$  plane. The space group is  $P2_1$ , and there are only two molecules in the unit cell (calculated density 1.19). The approximate molecular arrangement which can be deduced from the orientation of the optic axes in the unit cell is shown in

Fig. 6. It is confirmed qualitatively by the very strong intensity of the (201) and (301) X-ray reflections. The molecular width lies along  $b$ , the thickness twice over along  $a$  and the length  $10^\circ$  from the normal to (001). If the  $c$  axis is chosen alternatively more nearly along the molecular length (following the 201 plane) a larger unit cell is defined,  $B$  face centred with axes which are very nearly orthogonal. Such an arrangement requires that the molecules interleave slightly in the direction of their length which causes the "effective" width and thickness measured

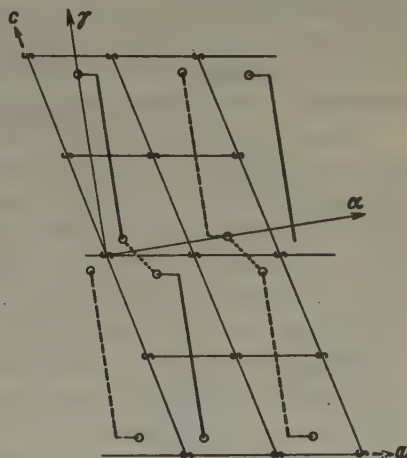


Fig. 6. Structure of androsterone. The slant of the molecules projected on (010).

direct from the cell dimensions to appear larger than usual in this group of compounds. It is plausible to suggest that this arrangement is due to the hydroxyl groups being turned approximately at right angles to the plane of the ring system, as is generally held to be the case in the epicholesterol series, although this point has not been completely proved<sup>1</sup>).

1) Lettré, H., Ber. dtsh. chem. Ges. (B) 68 (1935) 766.

The arrangement of the molecules in androsterone is in any case very different from that in the epimeric oxyketone from cholesterol. A full analysis of the crystal structure of either of these compounds should be able to settle this point with certainty.

#### Testosterone.

$$P2_1 \quad a = 14.73, \quad b = 11.09, \quad c = 11.01, \quad \beta = 125^\circ.$$

An X-ray crystallographic examination of testosterone was undertaken at the request of Professor E. Laqueur (Amsterdam) who supplied the material for the investigation.

The crystals are monoclinic needles elongated along the  $b$  axis and showing the forms  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  and very small faces  $\{100\}$ . The plane of the optic axes is (010) with  $\gamma$  inclined at about  $25^\circ$  to the  $c$  plane, almost along  $[001]$ . The birefringence is moderate, positive and the optic axial angle medium. The density of the crystals was determined by flotation in zinc sulphate solution using the centrifuge to hasten equilibrium. The value obtained of  $1.173 \pm .002$  combined with the unit cell dimensions which were measured correct to .4% gives the molecular weight of testosterone as  $290 \pm 6$  with four molecules in the unit cell. This agrees well with the theoretical value  $288^1$ ), and therefore confirms the general correctness of the chemical formulae assigned to this series of compounds.

Since the space group is  $P2_1$  and there are four molecules in the unit cell, the asymmetric unit consists here of two molecules. It is difficult therefore to orient the molecules in the unit cell with any certainty but a general weakening of the (hol) intensities when  $h$  is odd suggests that the relation between the two molecules of the asymmetric unit may approximate to that produced by an  $a$  glide plane of symmetry. The length of the molecule must be placed mainly along  $\gamma$  ( $c$ ). The measured size of  $a \sin \beta$  closely approximates to that to be expected for twice the molecular width while  $b$  is rather greater than twice the thickness. There must be considerable slanting of the long axes of the molecule in the  $bc$  plane which would account for the fact that  $b$  and not  $a$  is the direction of the  $\beta$  refractive index. The cell dimensions suggest that the molecular arrangement is somewhat similar to that in  $\alpha$  progesterone.

#### $\alpha$ Progesterone.

$$P2_12_12_1 \quad a = 10.27, \quad b = 13.88, \quad c = 12.34 \text{ \AA}.$$

Two polymorphic modifications of progesterone have been described in the literature and optical and morphological examinations of both

<sup>1</sup>) Ruzicka, L. and Wettstein, A., *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 1264; Butenandt, A. and Hanisch, G. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 68 (1935) 1859.

of these have been made by A. Neuhaus<sup>1</sup>). X-ray measurements have now been made on one form only,  $\alpha$  progesterone, a sample of which was provided by M. Hartmann in Basel.

From the unit cell size determined by the X-ray method the correct indexing of the forms observed by Neuhaus can be given. We have further changed the nomenclature of the crystal axes to compare with those adopted in other members of this group. The crystals examined were small prisms somewhat elongated along  $a$  and showing the forms  $\{011\}$ ,  $\{110\}$ . The optical data is given by Neuhaus as follows:

$$\alpha = 1.542, \quad \beta = 1.554, \quad \gamma = 1.663.$$

The calculated density for 4 molecules in the unit cell is 1.18 compared with Neuhaus' experimental value 1.163.

The main outlines of the structure follow directly from the cell size and optics. It is a single layer type with the length along  $c$  ( $\gamma$ ) 12.32 Å, the width twice over in  $b$  ( $\beta$ ), 13.88 Å, and the thickness twice over in  $a$  ( $\alpha$ ), 10.27 Å. The fact that the second polymorph,  $\beta$  progesterone, shows larger differences in the values of the refractive indices indicates that the axes of the molecules in  $\alpha$  progesterone do not lie directly along the crystallographic axes. There is probably slight tilting in all three directions.

### Pregnandiol.

$$P2_12_12_1(?) \quad a = 10.2, \quad b = 7.3, \quad c = 24.6 \text{ Å}.$$

Crystals of pregnandiol were given us by G. F. Marrian. They were small plates showing roughly hexagonal outlines tabular on (001) and elongated along [010]. The forms commonly occurring were  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  and  $\{112\}$ . Optically they were of a type commonly found in orthorhombic sterol derivatives,  $\gamma$  being normal to the  $c$  plane,  $\beta$  along  $b$ ,  $\alpha$  along  $a$  with a fairly large optic axial angle and positive birefringence. This similarity is borne out by the unit cell dimensions which indicate that the width of the molecule is in  $b$ , and the length slanting across the  $ac$  plane with  $a$  representing mainly twice the thickness and  $c$  twice the length of the molecule. Such a structure can be considered derived direct from the monoclinic "normal" type of androsterone by a twinning of the molecules within the unit cell across the  $c$  plane. The calculated density for 4 molecules in the unit cell is 1.15.

Pregnandiol is on chemical evidence judged to have the coprostane form of ring system as distinct from the cholesta $\eta$ e type of androsterone. This if present does not appear to have made any difference to the type

1) Z. Kristallogr. 90 (1935) 415.

of molecular arrangement adopted. There is one difficulty however in the evidence in that the X-ray reflections show a very marked pseudo halving of  $(0kl)$  planes when  $l$  is odd. This is not possible to account for simply as on no structure of pregnandiol at present proposed could it show a glide plane of symmetry. The explanation can only be sought in a more detailed crystal structure analysis.

#### Pregnane.

$$P2_1, \quad a = 12.0, \quad b = 6.29, \quad c = 22.6 \text{ \AA}, \quad \beta = 100^\circ.$$

Pregnane forms platy crystals elongated along the  $b$  axis and showing generally the  $c$  face only. The plane of the optic axes is  $(010)$  with  $\gamma$  inclined at about  $10^\circ$  to the normal to  $(001)$ . The optic axial angle is medium, the birefringence low and positive. The calculated density is 1.12 for four molecules in the unit cell.

The crystal structure appears to be a distorted monoclinic variant of the orthorhombic structure found in pregnandiol. There seems to be much the same relationship between these two as between monoclinic testosterone and orthorhombic progesterone, pregnane showing a considerable turning of the plane of the ring system from the direction of the  $b$  axis compared with the nearly parallel inclination of pregnandiol.

#### Conclusions.

The most immediately striking fact in this survey of the crystallography of the sex hormones is the number of different crystal structure types presented. In all cases the molecules present have approximately the same size and shape, lath shaped with length 12–14 Å, width  $6\frac{1}{2}$  Å, thickness 4– $4\frac{1}{2}$  Å. In all but four there are keto and hydroxyl groups at opposite ends of the molecule. Yet of the twelve structures only two are actually isomorphous, oestrone 3 and oestrodol. The three polymorphic modifications of oestrone itself are particularly significant since here a single substance shows three very different molecular arrangements. These differences are reflected in the difficulty found in drawing up the table to show at all the actual relations which do exist between the various crystal structure types.

Certain features in these crystal structures are however common to all, particularly the single layer character as contrasted with the double layer formed by associating single hydroxyl groups in the sterols. The compounds bromo methoxy oestrone,  $\alpha$  progesterone and pregnane have, of course, no hydroxyl groups and here double layer structures would not be expected. In the others there are either hydroxyl groups at both



ends or a keto group at one end of the molecule and a hydroxyl at the other and in these cases it is probable that hydrogen or hydroxyl bond formation occurs between the opposing ends of succeeding molecules. The variation of the actual structures and particularly those of oestrone further suggests that there is more than one direction relative to the plane of the ring system in which such bond formation can occur.

The compounds are arranged in the table in an order passing from the oestrone derivatives with an aromatic ring system at one end to pregnane with the fully reduced ring system and an aliphatic side chain at the other. The chemical changes which involve first an increase in the molecular thickness through the introduction of methyl groups at right angles to the ring system and then a further increase in molecular length can be traced not only in the change of molecular dimensions but also in the character of the crystals and the optics. In the early members of the table the variations in habit from one species to another are very marked. The direction of most marked elongation seems to be usually that of the molecular thickness ( $\alpha$ ) but in two cases, oestrone 1 and the oxyketone from cholesterol, it is that of the molecular length ( $\gamma$ ). With the later members the usual sterol type appears to settle in; elongation of the crystal being along the molecular width ( $\beta$ ) with marked slowing of the rate of growth in the direction of the length ( $\gamma$ ).

The change in the character of the birefringence passing from one end to the other of the table is even more marked. The packing of the molecules in oestrone 1 is approximately parallel and we may take it that here the optical anisotropy of the molecule is the same as that of the crystal i. e. negative. The least refractive index  $\alpha$  is much smaller than either  $\beta$  or  $\gamma$  since the presence of the aromatic ring system acts both to decrease  $\alpha$  and increase  $\beta$  and  $\gamma$ . With the reduction of this ring and consequent introduction of methyl groups at right angles to the plane of the ring system  $\alpha$  is increased absolutely and still more relatively to  $\beta$  and  $\gamma$ , both of which are decreased. The birefringence of the molecule and crystal as a whole is therefore decreased. Of the three compounds representing this stage of transformation, the oxyketone from cholesterol shows negative birefringence in the crystal, while androsterone and testosterone are positive. It is difficult in these compounds to distinguish the contributing factors since the molecular arrangements in the three are markedly different. The negative character of the crystals of the oxyketone may be due mainly to relative greater slanting of the long axes of the molecules across one another. On the other hand it would be interesting to suggest that the difference was due to a con-

tinuation of the process of increasing  $\alpha$  in testosterone and androsterone by the presence of hydroxyl groups at right angles to the plane of the ring system while in the oxyketone the hydroxyl remains closely in this plane.

In the last three compounds in addition to the increase in  $\alpha$ , we have to reckon with a possible slight increase in  $\gamma$  due to increase of the chain length. The positive character is firmly established though the birefringence is still comparatively low.

More exact structure determinations should be able to settle completely the various points which are still open to question in the chemical and stereo-chemical structure of the compounds. This general survey has detected two substances which show particularly simple crystal structures, namely androsterone and the oxyketone from dihydro cholesterol. An intensive analysis of either of these would seem the most hopeful method of further attack.

#### Acknowledgements.

Several of the X-ray photographs of the oxyketone and androsterone were taken by W. H. Taylor and all the X-ray measurements on  $\alpha$  progesterone were made by G. Knott. We are indebted to both authors for allowing us to use their results.

For gifts of material our thanks are due to A. Butenandt, A. Girard, M. Hartmann, E. Laqueur, G. F. Marrian, L. Ruzicka, U. Westphal and the Organon Laboratories.

Received 25. January 1936.

---

## On the Lattice Shrinkage and Structure of Montmorillonite.

By G. Nagelschmidt, Chemistry Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, and Davy Faraday Laboratory of the Royal Institution, London.

Montmorillonite, a hydrous aluminosilicate, is the main mineral constituent of Bentonites and of many Fullers earths. It is believed to be present in the clay fractions of many soils and to be responsible for some of their characteristic properties. Recently U. Hofmann, K. Endell and D. Wilm found that the lattice of montmorillonite exhibited very marked one dimensional shrinkage as the mineral was dehydrated. In the present paper an account is given of a detailed investigation of this lattice shrinkage, and some difficulties in its explanation are pointed out.

In their work on montmorillonite Hofmann, Endell and Wilm<sup>1)</sup> observed the remarkable fact that X-ray powder diagrams of this material at different stages of dehydration remained unchanged in general appearance, except for the position of one strong line nearest the centre, which showed a shift in position, corresponding to a variation of spacing between 9.8 Å and 19.6 Å. They explained this fact by assuming a layer lattice in which layers of about 6.6 Å thickness were separated by spaces containing varying amounts of water or other liquids. These spaces or interstices between the layers were found to vary from 3.2 Å, when there was no water between the layers, to about 13 Å at a water content of more than 30 per cent by weight. The uptake of water and the corresponding lattice expansion were reversible up to a dehydration temperature of 550° C.

The general resemblance of the line pattern of montmorillonite to the kaolinite diagram led Hofmann *et al.* to a structure similar to the one determined by Gruner<sup>2)</sup> for kaolinite. In order, however, to fit the *Si/Al* ratio of 2:1 in montmorillonite as against 1:1 in kaolinite, they described the lattice as a condensation of one hydrargillite layer with two silicon-oxygen layers above and beneath it, based on an orthorhombic unit cell with  $a = 5.10$  Å,  $b = 8.83$  Å and  $c$  variable, e. g. 15.2 Å in the case of the air-dry material. This unit cell contained 4 *Al*, 8 *Si*, 20 *O* atoms, 4 *OH* groups, and excess water. No definite positions were given to the water between the layers, but in spite of this difficulty

1) Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 340.

2) Gruner, W., *Z. Kristallogr.* **88** (1933) 75.

Hofmann *et al.* stated that rough intensity estimates, especially of the first three orders of (001), agreed with this structure. All lines except those ascribed to the first three orders of (001) were given  $hk0$  indices. The material used was montmorillonite from Montmorillon, France, and similar results for the one dimensional lattice shrinkage were obtained with two bentonites.

### Experimental.

The present author had previously found from powder photographs of a number of montmorillonites<sup>1)</sup> that the type material from Montmorillon was contaminated with kaolin, and Orcel<sup>2)</sup>, independently, reached the same conclusion from his method of thermal analysis. Montmorillonite from Unterrupsroth, Rhön, which is free from kaolin, was therefore used for a more detailed investigation of the lattice shrinkage, and the author is much indebted to Professor Heide<sup>3)</sup> for kindly placing some of this material at his disposal. Samples at different moisture contents were prepared in several ways. For the lower moisture contents, the material was dried at temperatures ranging from 85° to 245° C. The higher moisture contents were reached by dehydration and in some cases by hydration over sulphuric acid-water mixtures corresponding to relative humidities between 4 per cent and 95 per cent. The same equilibrium values by loss or uptake of water were reached in the course of a few days between relative humidities of 4 per cent and 83 per cent. The highest moisture contents were reached by slow dehydration of montmorillonite-water mixtures in an atmosphere of 95 per cent relative humidity.

With copper radiation the usual type of powder camera is not convenient, because the basal reflection is very near to the centre. X-ray photographs were therefore taken on a plate at right angles to the X-ray beam with a distance of 75 mm between crystal powder and plate. In order to keep the moisture content of the samples constant during the exposure, sealed capillaries of 0.7 mm internal diameter of a new organic material, called Perspex and supplied by Imperial Chemical Industries, Ltd., were used.

Table I and Fig. 1 shows the variation of the spacing at different moisture contents and the method of preparation of the samples. The water content is also expressed as number of molecules per ignited unit cell of Hofmann *et al.*, that is to say per  $Al_4Si_8O_{22}$ . The data of Hofmann *et al.* are included in Fig. 1.

1) Nagelschmidt, G., Z. Kristallogr. 87 (1934) 120.

2) Orcel, J., C. R. Acad. Sci. Paris 197 (1933) 774.

3) Heide, F., Chem. d. Erde 3 (1928) 91.



Table I.  $d_{(001)}$  Spacing of Montmorillonite at Different Moisture Contents.

No.	Method of preparation	Water per cent of sample	Water per cent of ignited material	Molecules of water per ignited unit cell. $Al_4Si_6O_{22}$	$d_{(001)}$ in Å
1	dried at 245°	5.7	6.0	2.28	10.5
2	» » 140°	7.8	8.5	3.23	11.6
3	» » 103°	9.8	10.9	4.14	12.3
4	» » 85°	12.9	14.8	5.62	14.7
5	water loss over 4% Rel.Hum.	16.0	19.1	7.26	14.8
6	» » » 16% » »	20.0	25.0	9.50	15.2
7	» uptake » 50% » »	23.4	30.6	11.6	15.2
8	» » » 83% » »	26.4	35.5	13.5	—
9	» loss » 95% » »	29.7	42.3	16.0	15.4
10	slow drying of montmorillonite-water mixtures over 95% Rel. Hum. Not equilibrium values	31.0	44.9	17.0	15.4
11		36.0	56.2	21.3	15.6
12		43.0	75.4	28.7	18.3
13		51.0	104	39.5	18.4

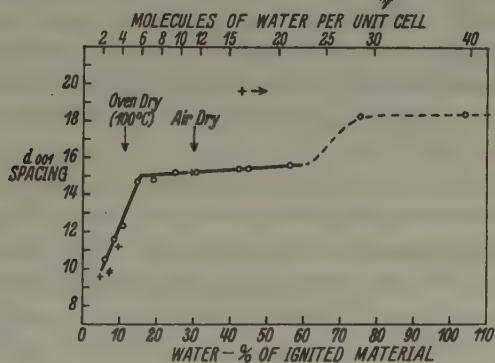


Fig. 1.  $d_{(001)}$  spacing of montmorillonite, plotted against water per cent of ignited material. The figures above show the number of water molecules per unit cell.  
 ○ author's determinations, + Hofmann, Endell and Wilm's values.

The basic structure contains four hydroxyl groups, corresponding to two molecules of water. These cannot be removed without destroying the lattice. The uptake of the next four molecules of water is however reversible, and is accompanied by a gradual proportional change of the (001) spacing from 10 to nearly 15 Å. Then comes a break in the curve and the uptake of the next six molecules of water is followed by only a very slight change of about 0.4 Å of the (001) spacing. This part of the curve covers the range between material dried at 85° C and the air-dry

state. On further increasing the water content up to 40 molecules of water per unit cell, the spacing goes up to 18.4 Å and it is possible that there is a second break in the curve. The numerical values of the (001) spacing at these high water contents may, however, depend partly upon the cations present, and further experiments using materials saturated with different cations must be made before their significance can be discussed in detail. The material used so far had the composition:

$\text{SiO}_2 \cdot 49.21\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22.61\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.43\%$
$\text{CaO} \cdot 1.95\%$	$\text{MgO} \cdot 2.13\%$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.45\%$
$\text{H}_2\text{O} < 110^\circ \quad 14.37\%$		
$\text{H}_2\text{O} > 110^\circ \quad 9.34\%$		

as given by Heide<sup>1</sup>). It was not specially purified.

No higher orders of the basal reflection appeared on any of our diagrams. Hofmann *et al.* found a line at 7.4 Å, to which they ascribed the indices (002), but this line is probably due to the kaolin in their material; it did not occur on our photographs. They also found a weak line at 5.0 Å which they claimed to be (003). This line occurred in the same position and with equal intensity on two of our diagrams showing (001) at 15.2 Å and at 18.8 Å respectively; it cannot therefore be a higher order of the basal reflection. It may however be (100) using Hofmann's *a*-axis.

Ordinary powder photographs of some of the samples at different moisture contents were also taken, using a cylindrical camera. There was hardly any difference between them, except for the position of the basal reflection. The intensities of two lines seemed, however, to change slightly; a line at  $d = 3.05$  Å decreased and a line at  $d = 2.15$  Å increased in intensity with increasing water content<sup>2</sup>). If the corresponding planes are  $hk0$  planes, this must be due to the scattering power of the water.

In order to find out whether the water, which is taken up reversibly, holds definite positions within the lattice, an attempt was made to replace it by other liquids containing atoms of high scattering power. Montmorillonite, dehydrated at 240°C was placed in desiccators containing methylene iodide and methyl iodide, and took up 26 per cent and 13 per cent by weight respectively from the vapour phase. If it had taken up one molecule of these liquids per unit cell, the corresponding figures would have been 27.3 and 16.6 per cent. This means that the

1) Heide, F., Chem. d. Erde 3 (1928) 94.

2) Complete X-ray data are given in the authors previous paper (l. c., p. 133).

about material, which had lost ten molecules of water per unit cell, took up one molecule of methylene iodide and less than one molecule of methyl iodide. Powder diagrams of these samples did not show any marked difference from the ordinary montmorillonite diagram, except for a slight increase in general scattering. It seems unlikely, therefore, that the liquid occupied definite lattice positions. However, there is the possibility that the amount taken up was too small to show such an effect. The (001) spacing of both materials was  $15.2 \text{ \AA}$ , the same as in the air-dry montmorillonite.

### Discussion.

The shape of the curve of Fig. 1 can, perhaps, be explained in the following way. The first four molecules of water per unit cell, which montmorillonite takes up under equilibrium conditions after being dried at  $250^\circ \text{C}$ , go inside the crystals between the layers of the structure and are able to increase their distances by nearly five  $\text{\AA}$ <sup>1</sup>). The bulk of the next fifteen molecules of water per unit cell does not enter between the layers, but remains on the surface of the crystals. It does not, therefore, change the distance between the layers, and a break in the curve occurs. At still higher water contents, where the material is actually in the state of a rather liquid paste, the forces from the water shells surrounding the crystals are probably strong enough to cause a further widening of the distances between the layers. As mentioned above, these distances larger than  $15.5 \text{ \AA}$  probably also depend upon the cations present.

The figures of table 1 can be used in combination with Hofmann's unit cell to calculate the space occupied by the water molecules. One molecule of water occupies  $33 \text{ \AA}^3$  in the structure of ice and about  $30 \text{ \AA}^3$ , in the liquid state, as calculated from the density of water at  $20^\circ \text{C}$ . E. W. Russell<sup>2</sup>) found as an average value for one molecule of water of crystallisation from hydrated salts a value of  $25.6 \text{ \AA}^3$ . The uptake of the first four molecules of water in montmorillonite now increases the space per unit cell by  $206 \text{ \AA}^3$  giving the very large value of over  $50 \text{ \AA}^3$  for one molecule of water. The uptake of the next six molecules up to the air-dry state increases this space only by another  $18 \text{ \AA}^3$ . As mentioned

---

1) It is interesting to note in this connection, that water layers of  $4.98 \text{ \AA}$  thickness were found by Gruner<sup>3</sup>) in his vermiculite structure. These layers contained 8 molecules of water per  $(\text{OH})_4\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}$  and about half of the water could be removed without changing the X-ray diagram.

2) Russell, E. W., Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 233 (1934) 373.

3) Gruner, W., Amer. Min. 19 (1934) 570.

above, this seems to indicate that the latter six molecules do not enter the crystals at all. But if we discard this explanation and sum up all water held reversibly in the air-dry state, we get  $224 \text{ \AA}^3$  for ten molecules of water, which is rather close to the average value for water of crystallisation. If, on the other hand, we accept the Hofmann layers of  $6.6 \text{ \AA}$  thickness and allow the whole space between them to be filled by the water molecules, we get, for air-dry material,  $380 \text{ \AA}^3$  filled by ten molecules of water, which again is more space than in the ice structure. None of these alternatives seems to be satisfactory.

Ksanda and Barth<sup>1)</sup> have recently criticised Gruner's kaolinite structure. They made single crystal measurements on dickite, one of the kaolin minerals, using the Weißenberg method, and confirmed Gruner's unit cell and the stacking of layers on top of one another. The arrangement of the atoms in the layers, however, was not in accordance with the observed intensities, and they concluded therefore that the dickite structure and the structures of kaolinite and of halloysite<sup>2)</sup> which were derived from it, could not be accepted as correct without further proof. As montmorillonite gives a much poorer line pattern than either kaolinite or dickite and as its structure is derived by analogy with the latter minerals, it seems that its structure also is far from being established. It must be admitted, that the assumption of a one dimensional lattice shrinkage is the simplest explanation for the fact that the whole line pattern remains nearly unchanged while one line shows large variations in position. On the other hand, it seems difficult to understand how the layers should be held in exactly the right crystallographic positions on top of each other by secondary valencies only, extending, as in the case of the air-dry material, through a water layer which is three times as thick as the diameter of the water molecule.

Taking all this into consideration, it seems to the author that it is not possible at the present stage to give a satisfactory structural interpretation of the observed lattice shrinkage of montmorillonite and that the detailed structure as given by Hofmann, Endell and Wilm is open to doubts.

The author wishes to express his thanks to Sir William Bragg and to the Managers of the Royal Institution for kindly offering laboratory facilities at the Davy Faraday Laboratory and to Dr. E. M. Crowther for his helpful criticism in the preparation of the manuscript.

---

1) Ksanda, F., and Barth, T., *Amer. Min.* **20** (1935) 631.

2) Mehmel, M., *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 35.



### Summary.

A study was undertaken to investigate in detail the lattice shrinkage upon dehydration and the structure of montmorillonite, described by Hofmann, Endell and Wilm.

The  $d_{(001)}$  spacing shows a proportional increase from 10.5 to nearly 15 Å during the uptake of the first four molecules of water per  $Al_4Si_8(OH)_4O_{20}$  and a slight increase of 0.6 Å during the uptake of the next ten molecules of water. At still higher moisture contents this spacing rises to nearly 19 Å.

These results can be explained by assuming that the first four molecules of water per unit cell enter between the layers of the structure and thus change their distance, whereas the bulk of the next ten molecules of water remains at the surfaces of the crystals.

When water is replaced by methylene iodide or by methyl iodide there is no indication that the liquid takes up definite positions within the lattice.

Some difficulties of explaining these results quantitatively by the detailed structure of montmorillonite are pointed out.

Received 28. January 1936.

---

# Kristallographische Untersuchung von Isomeren, die sich aus der Vereinigung von *d*- und *l*-Säuren mit *d*- und *l*-Basen ergeben.

Von B. Goßner und H. Neff in München.

## Einleitung.

Bei der Vereinigung der beiden Formen einer aktiven Base mit je einer Form einer aktiven Säure gelangt man zu vier verschiedenen Salzen, die im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen. Wir haben mit dem Ziel einer vergleichenden kristallographischen Untersuchung nach einem geeigneten Beispiel gesucht, das die vier Salze in Kristallen von befriedigender Beschaffenheit liefern könnte, und dieses auch in den vier Bitartraten des Pseudoephedrins gefunden.

Es bestehen zunächst die beiden Salze *d*-Pseudoephedrin-*l*-bitartrat und *l*-Pseudoephedrin-*d*-bitartrat. Die kristallographische Untersuchung ergab, wie zu erwarten war, die Beziehung der spiegelbildlichen Gleichheit der Kristalle.

Verschieden von diesen sind die beiden Salze *d*-Pseudoephedrin-*d*-bitartrat und *l*-Pseudoephedrin-*l*-bitartrat. Ihren Lösungen kommt ein anderes Drehungsvermögen zu, und dementsprechend war auch das Ergebnis der kristallographischen Untersuchung. Die beiden Salze selbst stellen andererseits wiederum den Fall spiegelbildlicher Gleichheit ihrer Kristalle dar.

## 1. *d*-Pseudoephedrin-*l*-bitartrat und *l*-Pseudoephedrin-*d*-bitartrat, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ .

Die Kristalle wurden aus der wässrigen Lösung ihrer Komponenten im zugehörigen Mengenverhältnis dargestellt, das ist aus Lösungen, die *d*-Pseudoephedrin und *l*-Weinsäure, bzw. *l*-Pseudoephedrin und *d*-Weinsäure enthielten.

Beide Kristallisationen wurden in gleicher Weise untersucht und erwiesen sich in ihren Eigenschaften als identisch, nachdem die Enantio-morphie kennzeichnende Formen an ihnen sich nicht vorfanden.

Rhombisch-disphenoidisch.  $a : b : c = 3,793 : 1,000 : 1,000$ .

Das Achsenverhältnis ist aus den Gitterkonstanten abgeleitet. Die Kristalle zeigten nur die einfache Kombination {100}, {210}, {101} bei dünntafeliger Ausbildung nach {100} und Verlängerung in der Richtung der *c*-Achse und mit Streifung parallel derselben. Angesichts der Be-

schaffenheit der Flächen der beiden Prismen sind am Goniometer hinreichend genaue Messungen nicht möglich.

	ber.	beob.
(100) : (210) =	62° 14'	61° 50'
(100) : (101) =	75 15	74 55

Spezifisches Gewicht 1,339. Spaltbarkeit nach {100} vollkommen. Piezoelektrisch.

Erste Mittellinie ist die  $c$ -Achse. Ebene der optischen Achsen anscheinend (100).  $2E = 45^\circ ca$ , positiv.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 28,75 \text{ \AA} \quad b = 7,58 \text{ \AA} \quad c = 7,58 \text{ \AA}.$$

Die Werte für  $b$  und  $c$  sind einander tatsächlich so ähnlich, daß eine Unterscheidung nicht möglich ist.

Es wurden folgende Reflexionen ermittelt:

200, 400, 600, 800; 110, 210, 310, 510, 120, 220, 320, 420, 520, 620; 002, 004; 101, 102, 201, 202, 401, 402, 501, 502, 601; 113, 213, 413, 513; 020, 040.

Es wurde ferner  $P_{\{011\}} = 10,7 \text{ \AA}$  gefunden gegenüber dem berechneten Wert  $10,72 \text{ \AA} = \sqrt{b^2 + c^2}$ .

Aus den Beobachtungen folgt die Zugehörigkeit zur Raumgruppe  $V^4$ , der einzigen Raumgruppe  $V$ , die nur Schraubenachsen enthält.

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle des Bitartrats mit dem Molekularvolumen von  $413 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Dieser Befund liefert eine Bestätigung dafür, daß das einfache Translationsgitter vorliegt. Ein anderes Gitter würde eine zweizählige Symmetrieachse für das Molekül bedingen, welche mit der zugehörigen Konstitutionsformel nicht vereinbar wäre.

## 2. $d$ -Pseudoephedrin- $d$ -bitartrat und $l$ -Pseudoephedrin- $l$ -bitartrat, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ .

Die wässrige Lösung, welche  $d$ -Pseudoephedrin und  $d$ -Weinsäure in den zugehörigen Mengen enthält, andererseits die entsprechende Lösung von  $l$ -Pseudoephedrin und  $l$ -Weinsäure liefern Kristalle mit den gleichen, im folgenden beschriebenen Eigenschaften.

Monoklin-sphenoidisch.

$$a : b : c = 1,679 : 1 : 1,306; \beta = 97^\circ 10'.$$

Das Achsenverhältnis  $a : b : c$  ist aus den Gitterkonstanten abgeleitet, nachdem die vollständige goniometrische Messung angesichts der Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich war.

Die Kristalle sind sehr dünne, in der Richtung der  $b$ -Achse verlängerte Blättchen, an denen die Formen (100), (001) und (10 $\bar{1}$ ) festzustellen waren. Sie erschienen meist am einen Ende der  $b$ -Achse aufgewachsen, am andern oft durch eine stumpfe Spitze abgegrenzt, deren Kanten durch eine nicht genauer erkennbare Form (011) oder ( $\bar{1}11$ ) sich bestimmen.

	ber.	beob.
(100) : (001) =	—	82° 50'
(100) : (10 $\bar{1}$ ) =	56° 40'	57 20

Spezifisches Gewicht 1,320. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen. Stark piezoelektrisch.

Ebene der optischen Achsen ist (010); eine Mittellinie unter 15—20° geneigt gegen die Normale zu (100).  $2E$  groß.

Die Konstanten des Elementarkörpers sind bei  $\beta = 97^\circ 10'$

$$a = 12,17 \text{ \AA} \quad b = 7,25 \text{ \AA} \quad c = 9,47 \text{ \AA}.$$

$a$  und  $c$  sind bestimmt aus den Reflexionen 100, 200, 300, 400, 500, 600 bzw. 002, 003. Darnach liegt das einfache Translationsgitter vor, für welches zugleich zur Kontrolle die Parameter  $P_{[011]} = 11,9 \text{ \AA}$  (ber. 11,94) und  $P_{[101]} = 14,4 \text{ \AA}$  (ber. 14,42) ermittelt wurden. Es gelang nicht, die Reflexionen von (010) mit Bestimmtheit zu erkennen. Aber auch ohne die zuverlässige Kenntnis des Ausfalles der ungeraden Ordnungen kann wohl die Zugehörigkeit zur Raumgruppe  $C_2^2$ , das ist zu derjenigen Raumgruppe der sphenoidischen Klasse, welche nur Schraubenachsen enthält, angenommen werden.

Der Elementarbereich enthält zwei Moleküle des Bitartrates mit dem Molekularvolumen von  $415 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ , fast gleich jenem der beiden vorher beschriebenen Salze.

### Allgemeine Ergebnisse.

Einen Beitrag zur Kenntnis der strukturellen und molekularen Einheit mag der Vergleich mit Kristallen von früher untersuchten Salzen der Ephedrinbasen erbringen.

Es besteht zunächst eine bemerkenswert große Ähnlichkeit im Kristallgitter der beiden, oben an erster Stelle beschriebenen stark pseudotetragonalen Bitartrate mit Pseudoephedrin-chlorhydrat und -bromhydrat, wie folgende Tabelle zeigt:

	$a$	$b$	$c$
$\alpha\text{-}\psi\text{-}C_{10}H_{15}ON \cdot HCl^{1)}$	25,5	6,5	6,9
$d\text{-}\psi\text{-}C_{10}H_{15}ON \cdot l\text{-}C_4H_9O_3 \cdot H_2O$	28,75	7,58	7,58

1) Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 33.



Bei Zugehörigkeit zur gleichen Raumgruppe  $V^4$  und gleicher Zahl von Molekülen ( $z = 4$ ) im Elementarbereich sind die Konstanten des Tartrates um etwa 10% größer als jene der beiden Halogenide.

Bei den Halogeniden<sup>1)</sup> konnten wir die Vorstellung begründen, daß der Bestand der Moleküle sich auf vier Oktanten verteile, deren Schwerpunkte in  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ ,  $[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ ,  $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$ ,  $[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$ , bzw. in  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}]$  usw. liegen. Eine gleichartige gegenseitige Orientierung der vier Basenradikale liegt offenbar auch bei den beiden Tartraten vor, so daß etwa bei dem einen Salz vier Moleküle der *d*-Base um  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$  usw., beim anderen dann ebenso vier Moleküle der *l*-Base um  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$  usw. als Schwerpunkte sich gruppieren, beide Arten von Molekülen in den zwei Kristallarten spiegelbildlich zueinander gestellt.

Offenbar ist die Ähnlichkeit in den Gitterkonstanten solch verschiedenartiger Salze ein Ausdruck dafür, daß das Ephedrinmolekül einen verhältnismäßig großen Raum beansprucht. An Kristallen der Basen selbst (a. a. O. S. 349) wurde ein Molekularvolumen von etwa  $250 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  abgeleitet. Weiterhin ergibt sich dann die Folgerung, daß das Molekül der Base in einer Richtung lang gestreckt ist. Diese Achse liegt in den Kristallen jeweils senkrecht zur Spaltbarkeit.

Im Verhältnis  $a/2 : b/2 : c/2 = 14,4 : 3,79 : 3,79$ , das ist im Verhältnis der Strecken, in welchen sich die molekulare Einheit in der Richtung der drei Kanten wiederholt, prägt sich das Vorhandensein einer Hauptrichtung des Basenmoleküles besonders deutlich aus.

Eine solche Hauptrichtung entspricht dem Bild für die Konstitutionsformel der Base. Die für ihre Schwerpunkte angenommenen Orte stellen das allseits flächenzentrierte Gitter dar. Es wird damit wahrscheinlich, daß in seiner Hauptrichtung das Basenmolekül nicht länger als  $a/2$  oder etwa 14 Å ist. Für das Methylephedrin hat sich früher<sup>2)</sup> ergeben, daß dem Molekül in einer Richtung von verhältnismäßig großer Ausdehnung ein Durchmesser von etwa 15 Å zukomme.

Bei den Halogeniden ergab sich eine Verlegung der Anionen nach  $[000]$ ,  $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ,  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ ,  $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$  oder nach  $[00\frac{1}{2}]$ ,  $[0\frac{1}{2}0]$ ,  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ,  $[\frac{1}{2}00]$ , wobei diese von vier Basenmolekülen mit den Schwerpunkten in den Ecken eines Disphenoides umstellt sind. Der um diese Orte sich ergebende Raum dürfte für das Molekül der Weinsäure zu klein sein. Sie werden jetzt wohl von den vier Wassermolekülen in Annäherung eingenommen. Andererseits sind aber die Orte  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}]$ ,  $[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ ,  $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$ ,  $[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$  die Schwerpunkte von Dipyramiden mit den Ecken in  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$  usw., den Orten der Schwer-

1) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beil.-Bd. 69 (1935) 358.

2) Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 426.

punkte der Basenmoleküle. Innerhalb solcher Räume dürfte sich das Weinsäuremolekül verteilen, ebenfalls mit einer längeren Richtung parallel der *a*-Achse. Bei der so sich ergebenden Beziehung zwischen den beiden Isomeren vollzieht sich der Übergang von einem Kristall zum anderen in einfacher Weise dadurch, daß Säure und Base in ihrer zugehörigen spiegelbildlichen Form die Plätze vertauschen.

Es soll noch geprüft werden, ob bei den beiden anderen Bitartraten eine ähnliche Gestalt des Ephedrinmoleküles zu finden ist und ob insbesondere eine Bestätigung für die abgeleitete Länge in einer vorhandenen Hauptrichtung sich ergibt.

Zunächst zeigen diese beiden Tartrate in den Konstanten eine gewisse Ähnlichkeit mit *l*-Ephedrinchlorhydrat bzw. -bromhydrat (a. a. O. S. 36) bei gleicher Raumgruppe  $C_2^2$  und gleicher Zahl ( $z = 2$ ) der Moleküle des Elementarbereiches, gemäß folgender Tabelle:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$
<i>l</i> -C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON · HBr	12,74	6,20	7,62	100° 48'
<i>l</i> - $\psi$ -C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON ·				
<i>l</i> -C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	12,15	7,25	9,47	97 40

Es sind jetzt in der *b*- und vor allem in der *c*-Achse die Unterschiede etwas größer.

Es besteht aber bei den beiden Arten von Bitartraten eine Ähnlichkeit in der *b*-Achse (7,58 bzw. 7,25 Å), also in demjenigen Parameter, dessen Richtung auch noch bei den monoklinen Salzen Schraubenachsen zukommen. Man darf wohl schließen, daß in den zu dieser Richtung senkrechten Ebenen und ihrer Folge eine gewisse Ähnlichkeit der beiden Salze bestehe und daß insbesondere auch bei den letzteren Salzen die lange Achse des Basenmoleküles in (010) liege. Dieser Ebene zugehörige Parameter sind  $a = 12,15$  Å,  $P_{[101]} = 14,4$  Å und  $P_{[101]} = 16,3$  Å. Es ergibt sich damit ein ähnlicher Grenzwert für die größte Längserstreckung wie oben.

Es wurde früher (a. a. O. S. 40) einmal erörtert, wie auch in diesem Falle etwa die Orte  $\left[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right]$ ,  $\left[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right]$  die Ecken von Dipyramiden bilden, deren Schwerpunkte in  $\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right]$ ,  $\left[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right]$  liegen. In dem Hauptdurchmesser parallel der *b*-Achse besteht Ähnlichkeit mit der oben genannten Dipyramide der rhombischen Bitartrate; die beiden Hauptachsen in (010), jetzt parallel  $[101]$  und  $[10\bar{1}]$ , sind verschieden; die beiden Hauptebenen (101) und (10 $\bar{1}$ ) erscheinen in ähnlicher Weise wie (100) und (001) bei den rhombischen Salzen zentriert, haben jedoch geringere Netzdichte und kleineren Abstand. Man könnte vermuten, daß jetzt das Basenmolekül, etwa um  $\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right]$ ,  $\left[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right]$  als Schwerpunkte verteilt, mit der Hauptachse angenähert

parallel [101] liege, nachdem der zugehörige Parameter und  $a/2$  von Pseudoephedrin-*l*-bitartrat gleich sind (14,4 Å). Aber es führten die Versuche, ein angenähertes mögliches Bild vom Bau der Kristalle zu erhalten, nur zu dem Ergebnis, daß in der gegenseitigen Lage von Base und Säure innerhalb von (010)-Ebenen eine wesentliche Verschiedenheit der beiden Arten von Bitartraten besteht. Bezüglich der Form des Basenmoleküles und der Lage seiner Hauptachse gegenüber den gemeinsamen Symmetrieelementen ist der Befund bei den beiden Kristallarten übereinstimmend.

Es sei noch beigefügt, daß ähnliche, vor allem den Kristallen der beiden genannten Halogenide nahestehende Gitterkonstanten auch bei fünf Halogeniden von *d*, *l*-Ephedrin und *d*, *l*-Pseudoephedrin<sup>1)</sup> vorkommen; es ist  $a = 13,1\text{--}13,8$  Å,  $b = 6,8\text{--}7,2$  Å und es wird  $c = 13,4$  bis  $14,7$  Å, entsprechend der verdoppelten strukturellen Einheit. Der verhältnismäßig kurze Parameter von etwa 7 Å kommt insbesondere der Richtung [010] oder der Richtung der Schraubenachsen bei allen untersuchten, dem monoklinen System zugehörigen Kristallen zu. In (010) findet sich gleichmäßig ein großer Parameter,  $a$  oder  $a/2 = 13\text{--}14$  Å, auf eine Hauptachse des Basenmoleküles von ungefähr derselben Länge in dieser Ebene hindeutend.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Kristalle der vier isomeren Bitartrate von *d*- und *l*-Pseudoephedrin untersucht. In Anlehnung an frühere Untersuchungen über Ephedrinhalogenide konnte ein angenähertes Bild der gegenseitigen Gruppierung der Basen- und Säurenradikale bei einer Art von Salzen wahrscheinlich gemacht werden. Das Ephedrinmolekül hat eine langgestreckte Hauptrichtung. Diese Hauptachse ist nicht länger als etwa 14 Å, dürfte aber auch nicht wesentlich kürzer sein. Bedeutend kleinere Durchmesser finden sich in den Ebenen senkrecht dazu, mit einem Paar zueinander senkrechter Richtungen, denen Strecken unter etwa 7 Å, wahrscheinlicher unter 3,5 Å zuzuordnen sind.

Zu danken haben wir Herrn Dr. O. Kraus für Beihilfe bei der Herstellung der Drehspektrogramme und der Firma E. Merck, Darmstadt, welche die Ephedrinbasen zur Verfügung stellte.

---

1) Z. Kristallogr. (A) 85 (1933) 370.

Eingegangen den 5. Februar 1936.

---

## Autorenregister zu Band 93.

- Barić, L., 57—92.  
 Baroni, A., siehe Levi, G. R.  
 Berek, M., 116—135.  
 Bernal, J. D., and Crowfoot, D., 464 bis 480.  
 Boldyrew, A. K., und Doliwo-Dobrowolsky, W. W., 324—367.  
 Brunowsky, B. K., siehe Swajaginzew, O. E.  
 Crowfoot, D., siehe Bernal, J. D.  
 Doliwo-Dobrowolsky, W. W., siehe Boldyrew, A. K.  
 Ewald, P. P., 396—398.  
 Feitknecht, W., siehe Lotmar, W.  
 Ganguli, N., 42—46.  
 Gossner, B. und Neff, H., 488—493.  
 Harker, D., 136—145.  
 Herlinger, E., 37—41, 399—408.  
 Honess, A. P., siehe Young, G. H.  
 Iball, I., 47—56.  
 Keith, W. I., siehe Young, G. H.  
 Kraus, O., 379—395.  
 Levi, G. R., ed Baroni, A., 156—157.  
 Lotmar, W., und Feitknecht, W., 368 bis 378.  
 Milone, M., 113—115.  
 Nagelschmidt, G., 481—487.  
 Neff, H., siehe Gossner, B.  
 Neuburger, M. C., 1—36, 158—159, 312—313, 314—315.  
 Pólya, G., 415—443.  
 Sauter, E., 93—106.  
 Schnaase, H., 444—463.  
 Seumel, G., 249—284.  
 Strock, L. W., 285—311.  
 Strunz, H., 146—150.  
 Sundararajan, K. S., 238—248.  
 Swjaginzew, O. E., und Brunowsky, B. K., 229—237.  
 Taylor, W. H., 151—155.  
 Wagner, P., 409—410.  
 Young, G. H., with Keith, W. I., and Honess, A. P., 107—112.  
 Zedlitz, O., 316—317.

### Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 93 besprochen worden sind.

- Baier, E., siehe Schmidt, W.  
 Biltz, W., 319—320.  
 Boas, W., siehe Schmid, E.  
 Eitel, W., 319.  
 Escher, B. G., 411—412.  
 Frommherz, H., siehe King, A.  
 Haarmann, E., 160.  
 Hassel, H., 411.  
 Jung, H., siehe Linck, G.  
 King, A., and Frommherz, H., 411.  
 v. Laue, M., 318—319.  
 Linck, G., und Jung, H., 413.  
 Ostwald, W. 319.  
 Ramdohr, P., 413—414.  
 Schmid, E., und Boas, W., 320.  
 Schmidt, W., und Baier, E., 412—413.  
 Tertsch, H., 318.



# Sachregister zu Band 93.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

## A.

Al 249—284.  
 $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  379—384.  
 $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 93H_2O$  379—384.  
 Androsteron 464—480.  
 Anorthit 444—463.  
 Anthracen 243—248.  
 Antimonglanz 132—135.

## C.

$C_6(C_2H_5)_6$  42—46.  
 Chrysen 243—248.  
 $Co(OH)_2$  368—378.  
 Co-Salze, basische 368—378.  
 $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$  388—393.  
 $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  387—388.  
 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  136—145.

## D.

Datolith 146—150.  
 Dibiphenylaethylen 154—155.  
 Diflavylen 151—152.  
 2,2'-Difluordibiphenylaethylen 154—155.  
 Diphenyl 243—248.  
 Diphenylfurazan 114—115.  
 $\alpha$ -Diphenylglyoxim 113—114.  
 $\alpha$ -Diphenylglyoximperoxyd 114.  
 Disthen 57—92.

## E.

Eisenglanz 132—135.

## F.

$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$  385.  
 $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$  384—385.  
 $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  386—387.  
 Fluoren 243—248.

## G.

Glukose 156—157.

## H.

Hämatit 132—135, 172.  
 Herderit 146—150.  
 Hexaäthylenbenzol 42—46.

## I.

Inosit 156—157.

## K.

Kautschuk 104.  
 Kohlenstoff 104.

## M.

7-Methoxy-1:2-cyclopentenophenantren  
 47—56.  
 7-Methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenantren 47—56.  
 Monobrommethoxyoestron 464—480.  
 Montmorillonit 481—487.

## N.

Naphthalin 243—248.  
 Nb 158—159.  
 $Ni(OH)_2$  368—378.

## O.

Oestron 464—480.  
 Oestrodial 464—480.  
 Osmiridium 229—237.  
 Oxyketon des Dihydrocholesterol 464  
 bis 480.

## P.

Phenanthren 243—248.  
 Pregnan 464—480.  
 Pregnandiol 464—480.  
 $\alpha$ -Progesteron 464—480.  
 $d$ -Pseudoephedrin- $d$ -bitartrat 489—490.  
 $d$ -Pseudoephedrin- $l$ -bitartrat 488—489.  
 $l$ -Pseudoephedrin- $d$ -bitartrat 488—489.  
 $l$ -Pseudoephedrin- $l$ -bitartrat 489—490.

## Q.

Quarz 409—410.  
 Quebracit 156—157.

## R.

Ramiecellulose 103.  
 Rotnickelkies 132—135.  
 Rubren 153—154.

## S.

Seide 105.

Spinell 316—317.

## T.

*Ta* 312—313.

Testosteron 464—480.

*p*-Toluol-sulfon-*N*-ethyl-*p*-toluidin 108  
bis 109.*p*-Toluol-sulfon-*N*-isoamyl-*p*-toluidin 111  
bis 112.*p*-Toluol-sulfon-*N*-isobutyl-*p*-toluidin 110  
bis 111.*p*-Toluol-sulfon-*N*-isopropyl-toluidin 109  
bis 110.*p*-Toluol-sulfon-*N*-methyl-*p*-toluidin 107  
bis 108.*p*-Toluol-sulfon-*N*-*n*-amyl-*p*-toluidin 111.  
Triphenyl 243—248.

## V.

V 314—315.

## Z.

Zn-Salze, basische 368—378.



